

193. ESR.-Spektren der Radikal-Ionen alkylsubstituierter nicht-alternierender Kohlenwasserstoffe

von F. Gerson und J. Heinzer

(24. VIII. 67)

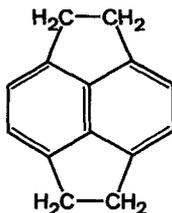
Vor einiger Zeit berichteten wir über die ESR.-Spektren der Radikal-Anionen und der zugehörigen Radikal-Kationen unsubstituierter nicht-alternierender Kohlenwasserstoffe [1]. In der vorliegenden Arbeit werden die Resultate analoger Untersuchungen an Alkylderivaten solcher Kohlenwasserstoffe beschrieben.

Während für einige Radikal-Ionen alkylsubstituierter alternierender Verbindungen ESR.-Daten bekannt sind, welche einen Vergleich zwischen den Spinpopulationen im Radikal-Anion und im Radikal-Kation desselben Kohlenwasserstoffes erlauben, fehlen analoge detaillierte Daten für nicht-alternierende Verbindungen.

Das Radikal-Anion und das Radikal-Kation, die man aus einem Alkylderivat des Naphtalins [2] [3] oder des Anthracens [4] erhält, weisen folgende Beziehungen auf:

1) Die Kopplungskonstanten der entsprechenden Ringprotonen sind, wie im Radikal-Anion und Radikal-Kation der unsubstituierten Verbindungen, wenig voneinander verschieden. Dies wird dadurch erklärt, dass die Alkylsubstitution nur eine geringe Störung der π -Elektronensysteme bewirkt. Die MO-Theorie, welche für die beiden Radikal-Ionen eines alternierenden Kohlenwasserstoffes gleiche π -Spinpopulationen fordert, sagt somit auch für Radikal-Ionen der alkylsubstituierten Derivate beinahe gleiche π -Spinpopulationen voraus.

2) Die Kopplungskonstanten der β -Alkylprotonen¹⁾ sind für die Radikal-Kationen ungefähr doppelt so gross wie für die zugehörigen Anionen. Ein solches Verhältnis weist darauf hin, dass die Hyperkonjugation zwischen Elektronen der Alkyl-(C-H)-Bindungen und dem positiv geladenen π -Elektronensystem relativ zum negativ geladenen System verstärkt ist. MO-Modelle, welche die Hyperkonjugation berücksichtigen, geben die Kopplungskonstanten der β -Alkylprotonen für das Radikal-Anion und Radikal-Kation des Pyracens



im richtigen Verhältnis wieder [5]. (Da die $1s$ -Spinpopulationen, welche an den Alkylprotonen auftreten – und im wesentlichen den π -Spinpopulationen an den substituier-

¹⁾ Die Protonen in einem alkylsubstituierten π -Elektronensystem werden als α , β , γ , ... bezeichnet, je nachdem, ob sie über 0, 1, 2 ... sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome an ein π -Elektronenzentrum gebunden sind.

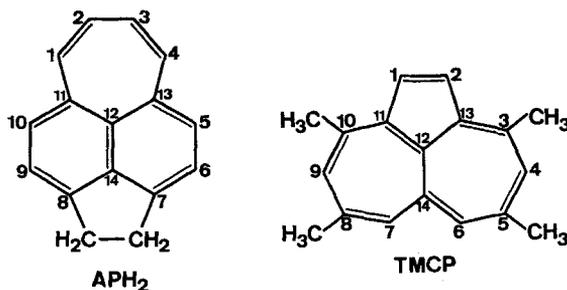
ten Kohlenstoffzentren entzogen werden –, betragsmässig nur gering sind, vermögen sie die Spinverteilung im π -Elektronensystem nicht entscheidend zu verändern.)

Die obigen Regelmässigkeiten sollten beim Radikal-Anion und beim Radikal-Kation eines alkylsubstituierten nicht-alternierenden Kohlenwasserstoffes nicht beobachtet werden. Es ist vielmehr zu erwarten, dass

1) die Kopplungskonstanten der entsprechenden Ringprotonen in den beiden Radikal-Ionen, wie im Falle unsubstituierter nicht-alternierender Verbindungen [1], verschieden sind, und

2) das Verhältnis der Kopplungskonstanten der β -Alkylprotonen im Radikal-Anion und im Radikal-Kation nicht wie bei den untersuchten Alkylderivaten des Naphthalins [2] [3] und des Anthracens [4] beinahe konstant ist, sondern in beliebiger Richtung stark abweicht.

Die experimentellen Resultate, welche für die Radikal-Anionen und Radikal-Kationen des Acepleiadiens (APH_2) [6]²⁾ und des 3,5,8,10-Tetramethyl-cyclopenta[ef]heptalens (TMCP) [7] erhalten wurden, entsprechen völlig diesen Erwartungen. Sie sind in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den Spinpopulationen, die sich mittels einfacher MO-Modelle berechnen lassen, und sprechen, ebenso wie die Resultate der Untersuchungen an unsubstituierten Radikal-Ionen [1], für die Zuverlässigkeit solcher Modelle, auch im Falle nicht-alternierender π -Elektronensysteme.



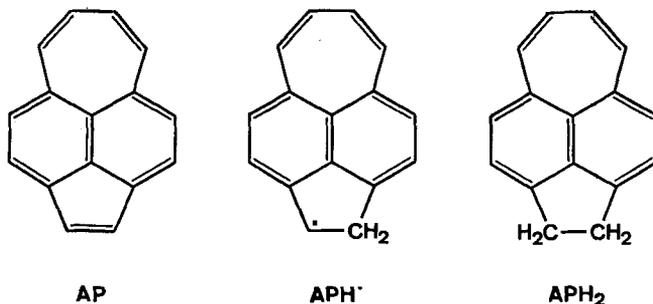
Experimentelles. – Radikal-Anionen des Acepleiadiens (APH_2) und des 3,5,8,10-Tetramethyl-cyclopenta[ef]heptalens (TMCP). APH_2^\ominus und TMCP^\ominus wurden durch Reduktion der entsprechenden Verbindungen mit Natrium in 1,2-Dimethoxyäthan dargestellt. Bei der Aufnahmetemperatur³⁾ von -80° zeigten die Lösungen keine Abnahme der Radikal-Konzentration während mehrerer Stunden. APH_2^\ominus und TMCP^\ominus liessen sich auch elektrolytisch in Dimethylformamid mit Tetraäthylammonium-perchlorat als Leitsalz erzeugen. Die dabei beobachteten ESR.-Spektren waren – von geringen, lösungsmittelbedingten Differenzen abgesehen – mit jenen identisch, welche anhand der Dimethoxyäthan-Lösungen mit Na^\oplus als Gegenion bei -80° erhalten wurden.

²⁾ Mit AP wurde in Ref. [1] das Acepleiadylen bezeichnet, welches zwei Wasserstoffatome weniger enthält als Acepleiadien (vgl. die Formeln S.1854).

^{2a)} Anmerkung der Redaktion: Die Bezeichnungen Pleiadien, Acepleiadien, Acepleiadylen, welche die Verfasser aus den Arbeiten von BOEKELHEIDE *et al.* übernommen haben ([6]; vgl. [1 b]) entsprechen nicht den jetzt gültigen Nomenklaturregeln der IUPAC. Die korrekten Bezeichnungen für diese drei Verbindungen sind resp. Cyclohepta[de]naphthalin, Cyclohept[fg]acenaphthen, Cyclohept[fg]acenaphtylen. Auch die Bezifferung der hier wiedergegebenen Ringsysteme entspricht den IUPAC-Regeln nicht. Auf Wunsch der Verfasser und zum Zweck der Erleichterung des Vergleiches mit früheren Publikationen hat die Redaktion jedoch eingewilligt, die in dieser Arbeit verwendeten Bezeichnungen zuzulassen.

³⁾ Die ESR.-Spektren wurden mittels eines VARIAN-4502-Spektrometers aufgenommen.

Radikal-Kation des Acepleiadiens (APH₂[⊕]). In konzentrierter Schwefelsäure liefert Acepleiadien das entsprechende Radikal-Kation APH₂[⊕], welches in diesem Medium nur eine geringe Stabilität besitzt. Nach dem Verschwinden des ESR.-Spektrums von APH₂[⊕] (Gesamtbreite 56,7 Gauss; siehe weiter unten) tritt ein schwer analysierbares Spektrum auf, das auch beim Auflösen des Acepleiadiylens (AP) in konzentrierter Schwefelsäure beobachtet wurde (Gesamtbreite 42,9 Gauss; vgl. Fig. 2 in Ref. [1b]). Durch Erwärmen der Lösung auf +80° erhält man hier, genau wie mit AP als Ausgangs Verbindung, das ESR.-Spektrum des Radikal-Kations AP[⊕] (Gesamtbreite 32,0 Gauss; vgl. Fig. 1 in Ref. [1b]). Diese Beobachtungen stützen die Annahme, dass am intermediär auftretenden Spektrum mit der Gesamtbreite von 42,9 Gauss ein neutrales Radikal APH· beteiligt ist [1b]. Ein solches Radikal leitet sich formal aus AP bzw. aus APH₂ durch Addition bzw. Elimination eines Wasserstoffatoms ab.



APH₂[⊕] bildet sich ebenfalls, wenn Acepleiadien (APH₂) in nicht-gereinigtem, feuchtem Antimontrichlorid (FLUKA, Buchs; *purum*) bei Temperaturen zwischen +75° und +100° gelöst wird⁴⁾. In diesem Lösungsmittel ist APH₂[⊕] zwar beständiger als in konzentrierter Schwefelsäure, gibt jedoch zu einem weniger gut aufgelösten ESR.-Spektrum Anlass. Es ist bemerkenswert, dass APH₂[⊕] unter den gleichen Bedingungen (Antimontrichlorid: +75° bis +100°) auch aus Acepleiadien (AP) entsteht. Bei der Umwandlung von AP in APH₂ ist vermutlich das im Lösungsmittel enthaltene Wasser mitbeteiligt⁴⁾:



Zusammenfassend stellt man somit fest, dass, ausgehend von AP und APH₂, die gleichen Radikal-Kationen erhalten werden: AP[⊕] in konzentrierter Schwefelsäure und APH₂[⊕] in nicht-gereinigtem, wasserhaltigem Antimontrichlorid.

Radikal-Kation des 3,5,8,10-Tetramethyl-cyclopenta[ef]heptalens (TMCP). In konzentrierter Schwefelsäure liegt TMCP praktisch vollständig in Form seiner konjugierten Säure TMCPH[⊕] vor [9] (pK* = -0,9, bezogen auf eine HAMMETT'sche H₀-Funktion für das Lösungsmittelsystem Äthanol (20%)/Schwefelsäure [10]). Da die Bildung des Radikal-Kations TMCP[⊕] die Anwesenheit der freien Base TMCP verlangt [11], sollte sie durch eine fast vollständige Protonierung erschwert sein. Es überrascht daher nicht, dass bei Zimmertemperatur kein Radikal-Kation in konzentrierter Schwefelsäure nachgewiesen werden konnte, obwohl die MO-Theorie ein geringes Ionisationspotential für die Verbindung TMCP voraussagt. (Die Energie des höchsten bindenden HMOs von TMCP beträgt ca. α + 0,2 β.) Erst nach längerem Erwärmen der Lösung auf +100° wurde ein schwaches ESR.-Signal beobachtet, das jedoch wenig strukturiert war und sich deshalb nicht einer bestimmten paramagnetischen Spezies zuschreiben liess.

Zum gewünschten Radikal-Kation TMCP[⊕] führt dagegen das Auflösen von TMCP in Antimontrichlorid, das, auch beim Vorhandensein von kleinen Mengen Wasser⁴⁾, keine grosse Protonenaktivität aufweist [8]. TMCP[⊕] besitzt in diesem Lösungsmittel eine erstaunliche Stabilität. Selbst

⁴⁾ In Antimontrichlorid lassen sich aus einigen aromatischen Kohlenwasserstoffen Radikal-Kationen erzeugen. Als Oxydationsmittel fungiert Sauerstoff oder Antimonpentachlorid, deren Spuren stets im nicht-entgasten, bzw. nicht-gereinigten Antimontrichlorid vorhanden sind [8]. Ausserdem enthält das stark hygroskopische Antimontrichlorid, wenn es nicht unter vollständigem Feuchtigkeitsausschluss aufbewahrt wird, geringe Mengen von Wasser.

nach einigen Wochen, in deren Verlauf die Probe mehrmals stundenlang auf $+100^\circ$ erhitzt worden war, stellte man keine Abnahme der Radikal-Konzentration fest.

Darstellung des 1,2,4,6,7,9-Hexadeutero-3,5,8,10-tetramethyl-cyclopenta[ef]heptalens (d_6 -TMCP). Eine Lösung von TMCP in Deuteroessigsäure (CD_3COOD) wurde während einer Woche stehengelassen. Ihr Protonenresonanz-Spektrum zeigte dann, dass praktisch alle sechs Ringprotonen von TMCP durch Deuteronen ersetzt worden waren. Neutralisation der sauren Lösung, Ausschütteln mit Pentan und Eindampfen des Auszuges lieferte d_6 -TMCP.

Analyse der ESR.-Spektren. – *Radikal-Ionen des Acepleiadiens (APH_2).* Fig. 1 zeigt die ESR.-Spektren der Radikal-Ionen APH_2^\ominus und APH_2^\oplus im gleichen Abszissenmaßstab (Magnetfeld H). Das Spektrum des Anions APH_2^\ominus weist eine Gliederung in

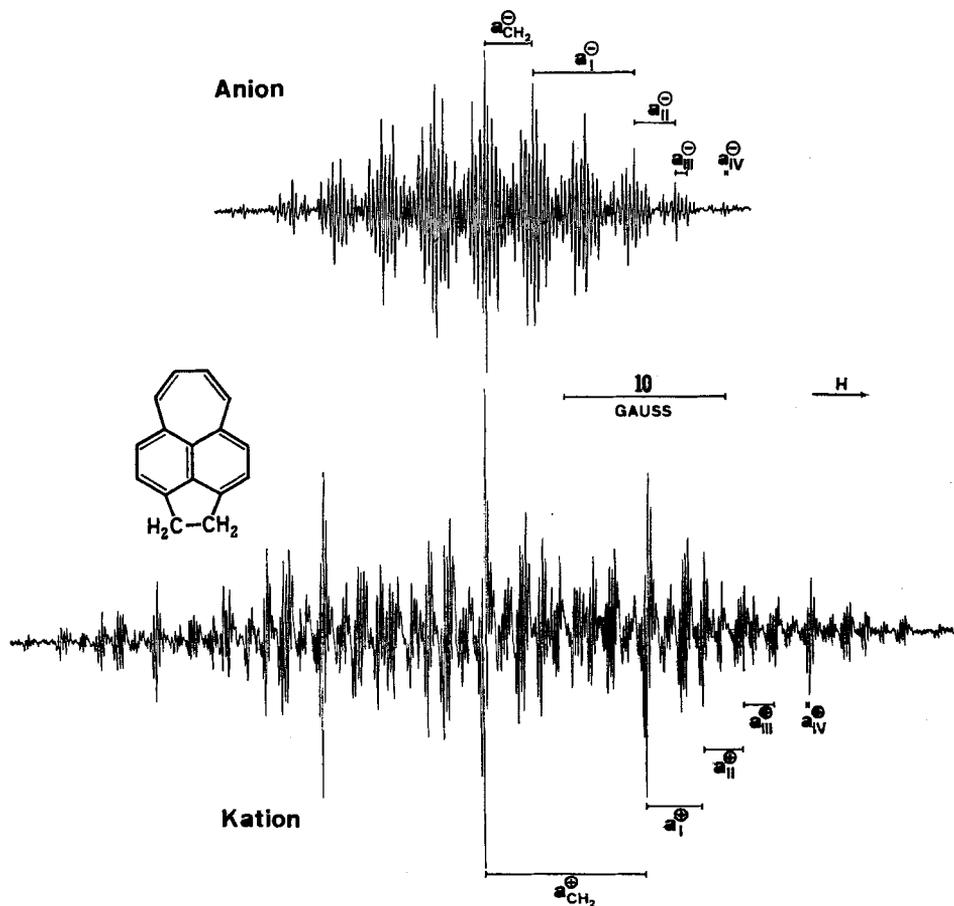


Fig. 1. ESR.-Spektren der Radikal-Ionen des Acepleiadiens (APH_2)

oben: Radikal-Anion APH_2^\ominus ; Lösungsmittel: 1,2-Dimethoxyäthan; Aufnahmetemperatur: $-80^\circ C$; Gegenion: Na^\oplus .

unten: Radikal-Kation APH_2^\oplus ; Lösungsmittel: konz. Schwefelsäure; Aufnahme bei Zimmertemperatur. Infolge der geringen Stabilität von APH_2 in diesem Medium wurde das Gesamtspektrum aus mehreren Teilspektren zusammengesetzt, die man unter identischen apparativen Bedingungen, aber mit frischen Lösungen gleicher Konzentration aufnahm.

(Siehe auch nachträgliche Anmerkung am Schluss)

elf Liniengruppen auf, deren Abstand ca. 3,0 Gauss beträgt. Diese Gliederung rührt von den vier äquivalenten Methylenprotonen mit der Kopplungskonstante

$$a_{\text{CH}_2}^{\ominus} = 3,02 \pm 0,03 \text{ Gauss}$$

sowie von zwei Paaren äquivalenter Ringprotonen mit den Kopplungskonstanten

$$a_{\text{I}}^{\ominus} = 6,34 \pm 0,05 \quad \text{und} \quad a_{\text{II}}^{\ominus} = 2,55 \pm 0,03 \text{ Gauss}$$

her. Die beiden restlichen Paare äquivalenter Ringprotonen tragen nur zur Aufspaltung innerhalb der Gruppen bei:

$$a_{\text{III}}^{\ominus} = 0,73 \pm 0,01 \quad \text{und} \quad a_{\text{IV}}^{\ominus} = 0,20 \pm 0,01 \text{ Gauss}.$$

Im Spektrum des *Radikal-Kations* APH_2^{\oplus} geben die vier äquivalenten Methylenprotonen zur weitaus grössten Kopplungskonstanten

$$a_{\text{CH}_2}^{\oplus} = 10,06 \pm 0,08 \text{ Gauss}$$

Anlass. Die Konstanten der vier Paare äquivalenter Ringprotonen, wiederum ihrem Betrag nach angeordnet, sind wie folgt:

$$\begin{aligned} a_{\text{I}}^{\oplus} &= 3,50 \pm 0,03; & a_{\text{II}}^{\oplus} &= 2,44 \pm 0,02; \\ a_{\text{III}}^{\oplus} &= 2,10 \pm 0,02 & \text{und} & a_{\text{IV}}^{\oplus} = 0,17 \pm 0,01 \text{ Gauss}. \end{aligned}$$

Radikal-Ionen des 3,5,8,10-Tetramethyl-cyclopenta[ef]heptalens (TMCP). In Fig. 2 sind die ESR.-Spektren der Radikal-Ionen TMCP^{\ominus} und TMCP^{\oplus} abgebildet. Das Spektrum des *Anions* TMCP^{\ominus} besteht aus dreizehn sich überlappenden Liniengruppen im Abstand von ca. 5,3 Gauss. Die relativen Gesamtintensitäten der Gruppen folgen der Binomialverteilung $\binom{12}{i}$. Neun der Liniengruppen (4, ... 0, ... - 4) lassen sich bereits im Hauptspektrum von TMCP^{\ominus} erkennen. Zwei weitere Gruppen (5 und - 5) sind in den Teilspektren über den beiden Enden des Hauptspektrums zu sehen. Diese Teilspektren wurden bei einer höheren Radikal-Konzentration und einer grösseren Modulationsamplitude als das Hauptspektrum aufgenommen. Um die beiden äussersten Gruppen (6 und - 6), deren Intensität relativ zu jener der Zentrallinie 1:924 beträgt, sichtbar zu machen, ist eine nochmalige Verstärkung des Signals um eine Zehnerpotenz notwendig.

Das Auftreten der dreizehn Liniengruppen ist durch die zwei Sätze von je sechs äquivalenten Methylprotonen bedingt:

$$a_{\text{CH}_2}^{\ominus} = 5,44 \pm 0,05 \quad \text{und} \quad a_{\text{CH}_2}^{\oplus} = 5,12 \pm 0,05 \text{ Gauss}.$$

Innerhalb der Gruppen tritt wiederholt eine Aufspaltung von $0,32 \pm 0,02$ Gauss auf. Die scheinbar einfache Hyperfeinstruktur wird durch die folgenden Beziehungen unter den Kopplungskonstanten vorgetäuscht:

$$a_{\text{CH}_2}^{\ominus} - a_{\text{CH}_2}^{\oplus} \approx \frac{1}{4} a_{\text{I}}^{\ominus} \approx \frac{1}{3} a_{\text{II}}^{\ominus} \approx a_{\text{III}}^{\ominus} = 0,32 \pm 0,02 \text{ Gauss}.$$

Darin bezeichnen a_{I}^{\ominus} , a_{II}^{\ominus} und a_{III}^{\ominus} die Kopplungskonstanten der drei Paare äquivalenter Ringprotonen. Sie betragen:

$$a_{\text{I}}^{\ominus} = 1,28 \pm 0,08; \quad a_{\text{II}}^{\ominus} = 0,96 \pm 0,06 \quad \text{und} \quad a_{\text{III}}^{\ominus} = 0,32 \pm 0,02 \text{ Gauss}.$$

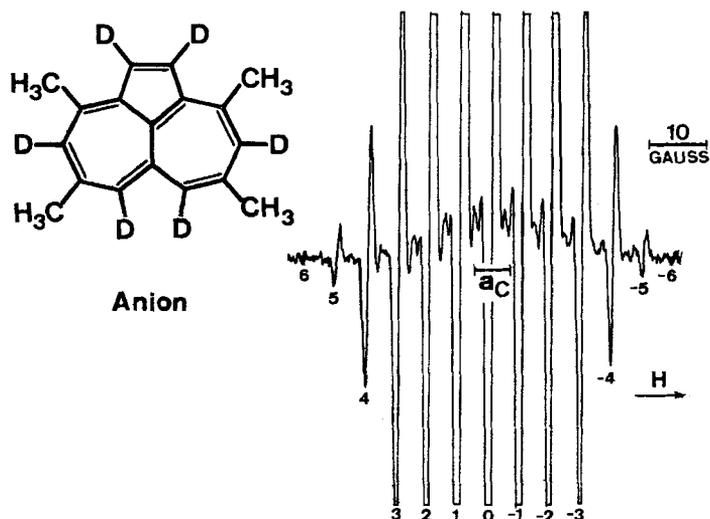


Fig. 3. ESR.-Spektrum des Radikal-Anions des 1,2,4,6,7,9-Hexadeutero-3,5,8,10-tetramethylcyclopenta[ef]heptalens (d_8 -TMCP)

Lösungsmittel: 1,2-Dimethoxyäthan; Aufnahmetemperatur: -80°C ; Gegenion: Na^\oplus .

Diskussion der Resultate. – Vergleicht man die ESR.-Spektren der Radikal-Anionen APH_2^\ominus und TMCP^\ominus mit denen der zugehörigen Radikal-Kationen APH_2^\oplus bzw. TMCP^\oplus (Fig. 1 und 2), so fallen vor allem die grossen Unterschiede in den Gesamtbreiten auf (Werte in Gauss):

$$\text{APH}_2^\ominus: 31,72; \quad \text{TMCP}^\ominus: 68,48;$$

$$\text{APH}_2^\oplus: 56,66; \quad \text{TMCP}^\oplus: 35,68.$$

Das Spektrum des Kations APH_2^\oplus ist fast zweimal so breit wie jenes des Anions APH_2^\ominus . Umgekehrt verhält es sich mit den Radikal-Ionen von TMCP: hier gibt das Anion TMCP^\ominus zu einem doppelt so breiten Spektrum Anlass wie das Kation TMCP^\oplus . Diese Unterschiede lassen sich anhand einfacher MO-Modelle deuten.

HMO-Modell. Fig. 4 stellt schematisch die tiefsten antibindenden (ψ_a) und die höchsten bindenden HMO's (ψ_b) der π -Elektronensysteme von APH_2 und TMCP dar, d. h. des unsubstituierten Pleiadiens, bzw. Cyclopenta[ef]heptalens. Der Effekt der Alkylsubstituenten wurde vernachlässigt. Die betreffenden LCAO's $\psi_a = \sum_{\mu} c_{a\mu} \phi_{\mu}$ bzw. $\psi_b = \sum_{\mu} c_{b\mu} \phi_{\mu}$ sind wie folgt:

$$\begin{aligned} \text{APH}_2: \quad \psi_a &= 0,488 (\phi_1 + \phi_4) - 0,335 (\phi_2 + \phi_3) - 0,180 (\phi_5 + \phi_{10}) \\ &\quad - 0,029 (\phi_6 + \phi_9) + 0,193 (\phi_7 + \phi_8) + 0,112 (\phi_{11} + \phi_{13}) \\ &\quad - 0,360 \phi_{12} - 0,059 \phi_{14}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \psi_b &= 0,322 (\phi_1 - \phi_4) + 0,260 (\phi_2 - \phi_3) + 0,367 (\phi_5 - \phi_{10}) \\ &\quad - 0,094 (\phi_6 - \phi_9) - 0,389 (\phi_7 - \phi_8) - 0,182 (\phi_{11} - \phi_{13}); \end{aligned}$$

TMCP:

$$\begin{aligned} \psi_a &= 0,071 (\phi_1 + \phi_2) + 0,398 (\phi_3 + \phi_{10}) - 0,037 (\phi_4 + \phi_9) \\ &\quad - 0,386 (\phi_5 + \phi_8) + 0,164 (\phi_6 + \phi_7) - 0,094 (\phi_{11} + \phi_{13}) \\ &\quad - 0,438 \phi_{12} + 0,332 \phi_{14} ; \\ \psi_b &= 0,260 (\phi_1 - \phi_2) + 0,182 (\phi_3 - \phi_{10}) + 0,367 (\phi_4 - \phi_9) \\ &\quad - 0,094 (\phi_5 - \phi_8) - 0,389 (\phi_6 - \phi_7) - 0,323 (\phi_{11} - \phi_{13}) . \end{aligned}$$

Die Radien der eingezeichneten Kreise sind den Beträgen der Koeffizienten $c_{a\mu}$ oder $c_{b\mu}$ proportional, die Kreisflächen also den Quadraten $c_{a\mu}^2$ bzw. $c_{b\mu}^2$. Schattierte und ausgefüllte Kreisflächen beziehen sich auf protonenträgende bzw. alkylsubstituierte Zentren. Die Kreise an den sog. «blinden» Zentren wurden leer gelassen. Da die HMO-Größen $c_{a\mu}^2$ und $c_{b\mu}^2$ Näherungen für die π -Spinpopulationen ρ_{μ}^{\ominus} bzw. ρ_{μ}^{\oplus} der Radikal-Anionen bzw. Radikal-Kationen sind, dürfen die Kreisflächen als ein Mass für ρ_{μ}^{\ominus} oder ρ_{μ}^{\oplus} genommen werden.

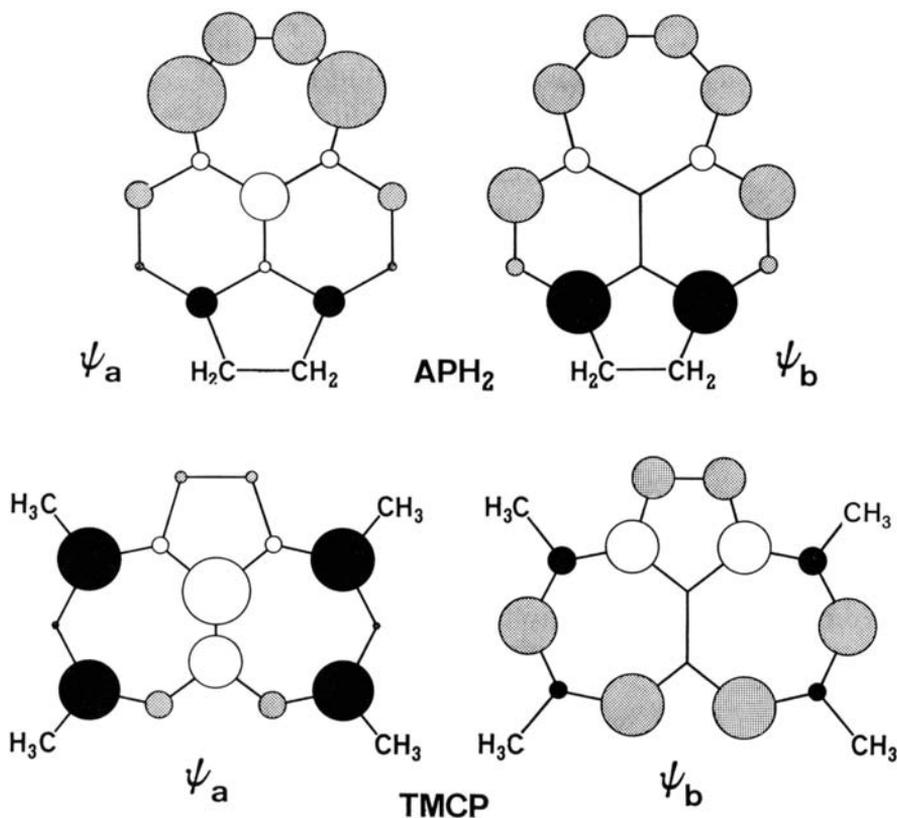


Fig. 4. Schematische Darstellung der tiefsten antibindenden ψ_a und der höchsten bindenden HMOs ψ_b des Acetyladiens (APH₂) und des 3,5,8,10-Tetramethyl-cyclopenta[ef]heptalens (TMCP)

Die Kreisflächen sind den Quadraten der LCAO-Koeffizienten $c_{a\mu}$ bzw. $c_{b\mu}$ proportional (vgl. Text).

Die Spinpopulationen an den blinden Zentren (leere Kreise) tragen nicht zur Gesamtbreite des Spektrums bei. Zwischen einer Spinpopulation $\rho_{\bar{\mu}}^{\ominus}$ oder $\rho_{\bar{\mu}}^{\oplus}$ am protonentragenden Zentrum $\bar{\mu}$ (schattierte Kreisfläche) und der Kopplungskonstanten $a_{\bar{\mu}}^{\ominus}$ bzw. $a_{\bar{\mu}}^{\oplus}$ eines Protons am betreffenden Zentrum besteht eine Proportionalität, welche in der bekannten MCCONNELL'schen Beziehung zum Ausdruck kommt. Eine analoge Beziehung zwischen einer Spinpopulation ρ_{σ}^{\ominus} oder ρ_{σ}^{\oplus} am substituierten Zentrum σ (ausgefüllte Kreisfläche) und der Kopplungskonstanten eines β -Alkylprotons kann nicht ohne weiteres erwartet werden, da sie noch von anderen Faktoren, wie z.B. der geometrischen Anordnung der Alkyl-(C-H)-Bindung relativ zum π -Elektronensystem [12] und der Ladungsordnung q_{σ} am Zentrum σ [13], abhängt. Von frei rotierenden Methylgruppen weiss man jedoch, dass die Kopplungskonstante $a_{\text{CH}_3}^{\ominus}$ oder $a_{\text{CH}_3}^{\oplus}$ ihrer Protonen ungefähr gleich gross oder grösser ist als diejenige eines Ringprotons am Zentrum vergleichbarer Spinpopulationen ($\rho_{\bar{\mu}} \sim \rho_{\sigma}$). Beim Ersatz eines Methyl- durch einen Methylen-Substituenten ($a_{\text{CH}_3}^{\ominus} \longrightarrow a_{\text{CH}_2}^{\ominus}$ bzw. $a_{\text{CH}_3}^{\oplus} \longrightarrow a_{\text{CH}_2}^{\oplus}$) wird eine Vergrösserung der Kopplungskonstanten der β -Alkylprotonen um ca. 50% beobachtet⁵⁾, was im Einklang steht mit dem postulierten Hyperkonjugationsmechanismus. Berücksichtigt man nun, dass es pro substituiertes Zentrum σ zwei Methylen- oder drei Methyl-Protonen gibt, verglichen mit einem einzigen Ringproton pro unsubstituiertes Zentrum $\bar{\mu}$, so ist zu erwarten, dass sich die Spinpopulationen ρ_{σ}^{\ominus} und ρ_{σ}^{\oplus} viel stärker auf die Gesamtbreite der Spektren auswirken werden als $\rho_{\bar{\mu}}^{\ominus}$ bzw. $\rho_{\bar{\mu}}^{\oplus}$.

Ein Blick auf die Diagramme der Figur 4 lässt die folgenden Beziehungen erkennen:

$$\text{APH}_2: c_{a\sigma}^2 \approx \rho_{\sigma}^{\ominus} \ll c_{b\sigma}^2 \approx \rho_{\sigma}^{\oplus} \quad (\sigma = 7; 8)$$

$$\text{TMCP}: c_{a\sigma}^2 \approx \rho_{\sigma}^{\ominus} \gg c_{b\sigma}^2 \approx \rho_{\sigma}^{\oplus} \quad (\sigma = 3; 10 \text{ sowie } 5; 8).$$

Das einfachste HMO-Modell sagt somit voraus, dass das Spektrum von APH_2^{\ominus} eine viel geringere Gesamtbreite haben sollte als jenes von APH_2^{\oplus} . Im Gegensatz dazu müsste TMCP^{\ominus} ein bedeutend breiteres Spektrum aufweisen als TMCP^{\oplus} . Beide Aussagen werden durch das Experiment bestätigt, wie dies aus den Fig. 1 und 2, sowie aus den am Anfang der Diskussion angegebenen Daten hervorgeht.

π -Spinpopulationen und Zuordnung von Kopplungskonstanten. In den Tab. 1 bis 4 sind die Spinpopulationen zusammengestellt, welche für die protonentragenden und alkylsubstituierten Zentren ($\mu = 1$ bis 10) der Radikal-Ionen von APH_2 und TMCP berechnet wurden. Die erste Spalte enthält jeweils die HMO-Näherungen $c_{a\mu}^2$ (Anionen) oder $c_{b\mu}^2$ (Kationen) für die ungestörten Systeme. Berücksichtigt man den induktiven Effekt der Alkylsubstituenten durch eine Änderung des COULOMB-Integrals der substituierten Zentren σ ($\alpha_{\sigma} = \alpha + h_{\sigma}\beta$ mit $h_{\sigma} = -0,3$ [14]), so ergeben sich die $c_{a\mu}^2$ - bzw. $c_{b\mu}^2$ -Werte der zweiten Spalte. Die Korrekturen nach der Methode von McLACHLAN [15] führen schliesslich zu den entsprechenden Spinpopulationen $\rho_{\bar{\mu}}^{\ominus}$ und $\rho_{\bar{\mu}}^{\oplus}$, welche in der dritten Spalte angegeben sind. Diese Spinpopulationen werden nun mit den experimentellen Daten verglichen.

⁵⁾ Beispielsweise betragen die Kopplungskonstanten $a_{\text{CH}_3}^{\ominus}$ und $a_{\text{CH}_3}^{\oplus}$ in den Radikal-Anionen des 1,8-Dimethylnaphthalins bzw. des Acenaphthens 4,61 bzw. 7,53 Gauss [14] [5].

Tabellen 1 bis 4. *Berechnete Spinpopulationen an den protonentragenden und substituierten Zentren der Radikal-Ionen des Acepleiadiens (APH₂[⊖]) und des 3,5,8,10-Tetramethyl-cyclopenta[ef]-heptalens (TMCP).*

- μ = Zentrum; vgl. Formelschemata S. 1853.
- $\bar{\mu}$ = Protonentragesendes Zentrum
- σ = Alkylsubstituiertes Zentrum
- $c_{a\mu}^2$ und $c_{b\mu}^2$ = Quadrate der LCAO-Koeffizienten des tiefsten antibindenden HMOs ψ_a bzw. des höchsten bindenden HMOs ψ_b
- h_σ = Induktiver Parameter für das COULOMB-Integral α_σ des substituierten Zentrums σ ; $\alpha_\sigma = \alpha + h_\sigma \beta$
- q_μ^\ominus und q_μ^\oplus = Spinpopulationen, berechnet entsprechend dem Verfahren von McLACHLAN [15], ausgehend von $c_{a\mu}^2$ bzw. $c_{b\mu}^2$ und mittels des Parameters $\lambda = 1,2$
- a_μ^\ominus und a_μ^\oplus = Kopplungskonstanten der Ringprotonen
- $a_{\text{CH}_2}^\ominus$ und $a_{\text{CH}_2}^\oplus$ = Kopplungskonstanten der Methylenprotonen in APH₂[⊖] bzw. APH₂[⊕]
- $a_{\text{CH}_3}^\ominus$ und $a_{\text{CH}_3}^\oplus$ = Kopplungskonstanten der Methylprotonen in TMCP[⊖] bzw. TMCP[⊕]

Tabelle 1. *Radikal-Anion APH₂[⊖] des Acepleiadiens*

μ	$c_{a\mu}^2$		q_μ^\ominus	a_μ^\ominus	$a_{\text{CH}_2}^\ominus$
	$h_\sigma = 0$	-0,3			
$\bar{\mu} = 1; 4$	0,238	0,245	0,309	6,34	
$\bar{\mu} = 2; 3$	0,112	0,112	0,084	2,55	
$\bar{\mu} = 5; 10$	0,032	0,033	0,032	0,73	
$\bar{\mu} = 6; 9$	0,001	0,000	-0,021	0,20	
$\sigma = 7; 8$	0,037	0,035	0,038		3,02

Tabelle 2. *Radikal-Kation APH₂[⊕] des Acepleiadiens*

μ	$c_{b\mu}^2$		q_μ^\oplus	a_μ^\oplus	$a_{\text{CH}_3}^\oplus$
	$h_\sigma = 0$	-0,3			
$\bar{\mu} = 1; 4$	0,104	0,096	0,104	2,44	
$\bar{\mu} = 2; 3$	0,068	0,072	0,057	2,10	
$\bar{\mu} = 5; 10$	0,135	0,118	0,161	3,50	
$\bar{\mu} = 6; 9$	0,009	0,028	-0,016	0,17	
$\sigma = 7; 8$	0,152	0,137	0,198		10,06

Tabelle 3. *Radikal-Anion TMCP[⊖] des 3,5,8,10-Tetramethyl-cyclopenta[ef]heptalens*

μ	$c_{a\mu}^2$		q_μ^\ominus	a_μ^\ominus	$a_{\text{CH}_3}^\ominus$
	$h_\sigma = 0$	-0,3			
$\bar{\mu} = 1; 2$	0,005	0,001	-0,007	0,32	
$\sigma = 3; 10$	0,158	0,174	0,249		5,44
$\bar{\mu} = 4; 9$	0,001	0,001	-0,064	1,28	
$\sigma = 5; 8$	0,149	0,158	0,216		5,12
$\bar{\mu} = 6; 7$	0,027	0,016	-0,043	0,99	

Tabelle 4. Radikal-Kation $TMCP^{\oplus}$ des 3,5,8,10-Tetramethyl-cyclopenta[ef]heptalens

μ	$c_{b\mu}^2$		q_{μ}^{\oplus}	a_{μ}^{\oplus}	$a_{CH_2}^{\oplus}$
	$h = 0$	-0,3			
$\bar{\mu} = 1; 2$	0,068	0,056	0,041	2,07	
$\sigma = 3; 10$	0,033	0,030	-0,016		0,35
$\bar{\mu} = 4; 9$	0,135	0,142	0,198	4,99	
$\sigma = 5; 8$	0,009	0,009	-0,052		1,22
$\bar{\mu} = 6; 7$	0,152	0,181	0,266	6,07	

In der Tab. 5 sind zunächst die Beiträge der Ringprotonen zur Gesamtbreite des Spektrums ($\sum_{\bar{\mu}} a_{\bar{\mu}}^{\ominus}$ oder $\sum_{\bar{\mu}} a_{\bar{\mu}}^{\oplus}$) den berechneten totalen Spinpopulationen an den protonenträgenden Zentren $\bar{\mu}$ ($\sum_{\bar{\mu}} c_{a\bar{\mu}}^2$ bzw. $\sum_{\bar{\mu}} c_{b\bar{\mu}}^2$ sowie $\sum_{\bar{\mu}} |q_{\bar{\mu}}^{\ominus}|$ bzw. $\sum_{\bar{\mu}} |q_{\bar{\mu}}^{\oplus}|$) gegenübergestellt. Die Korrelation zwischen den beiden Grössen ist ausgezeichnet. Der Proportionalitätsfaktor der McCONNELL'schen Beziehung beträgt:

$$|Q^{\ominus}| = \sum_{\bar{\mu}} a_{\bar{\mu}}^{\ominus} / \sum_{\bar{\mu}} |q_{\bar{\mu}}^{\ominus}| \approx 22 \pm 1 \text{ Gauss (Radikal-Anionen)},$$

bzw.

$$|Q^{\oplus}| = \sum_{\bar{\mu}} a_{\bar{\mu}}^{\oplus} / \sum_{\bar{\mu}} |q_{\bar{\mu}}^{\oplus}| \approx 25 \pm 1 \text{ Gauss (Radikal-Kationen)}.$$

Tabelle 5. Berechnete totale Spinpopulationen an den protonenträgenden Zentren der Radikal-Ionen von APH_2 und $TMCP$ und Beiträge der Ringprotonen zur Gesamtbreite des Spektrums

(vgl. Erläuterungen zu Tab. 1 bis 4)

Radikal-Anionen	$\sum_{\bar{\mu}} c_{a\bar{\mu}}^2$		$\sum_{\bar{\mu}} q_{\bar{\mu}}^{\ominus} $	$\sum_{\bar{\mu}} a_{\bar{\mu}}^{\ominus}$
	$h_{\sigma} = 0$	-0,3		
APH_2^{\ominus}	0,766	0,780	0,892	19,44
$TMCP^{\ominus}$	0,066	0,036	0,228	5,12

Radikal-Kationen	$\sum_{\bar{\mu}} c_{b\bar{\mu}}^2$		$\sum_{\bar{\mu}} q_{\bar{\mu}}^{\oplus} $	$\sum_{\bar{\mu}} a_{\bar{\mu}}^{\oplus}$
	$h_{\sigma} = 0$	-0,3		
APH_2^{\oplus}	0,632	0,628	0,676	16,42
$TMCP^{\oplus}$	0,710	0,758	1,010	26,26

Eine gute Korrelation erhält man auch zwischen den Spinpopulationen $|q_{\bar{\mu}}^{\ominus}|$ oder $|q_{\bar{\mu}}^{\oplus}|$ an den einzelnen protonenträgenden Zentren $\bar{\mu}$ und den Kopplungskonstanten $a_{\bar{\mu}}^{\ominus}$ bzw. $a_{\bar{\mu}}^{\oplus}$, wenn man diese den Paaren äquivalenter Ringprotonen so zuordnet,

wie dies in der vierten Spalte der Tab. 1 bis 4 gemacht wurde. Man darf deshalb eine solche Zuordnung als zuverlässig betrachten⁶⁾.

Die Zuordnung der Kopplungskonstanten $a_{\text{CH}_2}^{\ominus}$ und $a_{\text{CH}_2}^{\oplus}$ der Methylenprotonen in APH_2^{\ominus} bzw. APH_2^{\oplus} geht aus den ESR.-Spektren hervor. Im Falle der Alkylprotonen von TMCP^{\ominus} und TMCP^{\oplus} besteht jedoch eine Zweideutigkeit, da die Molekel zwei Sätze von je sechs äquivalenten Methylprotonen enthält. Die Zuordnung basiert hier auf den McLACHLAN'schen Spinpopulationen an den substituierten Zentren, indem angenommen wurde, dass die Protonen einer Methylgruppe, welche an ein Zentrum σ höherer Spinpopulation $|q_{\sigma}^{\ominus}|$ oder $|q_{\sigma}^{\oplus}|$ gebunden ist, zu einer grösseren Kopplungskonstanten $a_{\text{CH}_3}^{\ominus}$ bzw. $a_{\text{CH}_3}^{\oplus}$ Anlass gibt⁶⁾.

Die für die Ring- und Alkyl-Protonen getroffene Zuordnung wird durch Fig. 5 veranschaulicht.

Für die Kopplungskonstante eines ^{13}C -Kerns, welche im Spektrum von d_6 - TMCP^{\ominus} beobachtet wurde ($a_C = 6,5$ Gauss; vgl. Fig. 3), ist es schwierig, eine sichere Zuordnung zu treffen. Schätzungen nach der Methode von KARPLUS & FRAENKEL [16] machen es wahrscheinlich, dass a_C einem der substituierten Zentren (3; 10 oder 5; 8) zuzuordnen ist. Da der berechnete Wert für die beiden äquivalenten Zentren 3 und 10 nur wenig vom entsprechenden Wert für die ebenfalls äquivalenten Zentren 5 und 8 abweicht, sollten bei der erzielten Auflösung des ESR.-Spektrums von d_6 - TMCP^{\ominus}

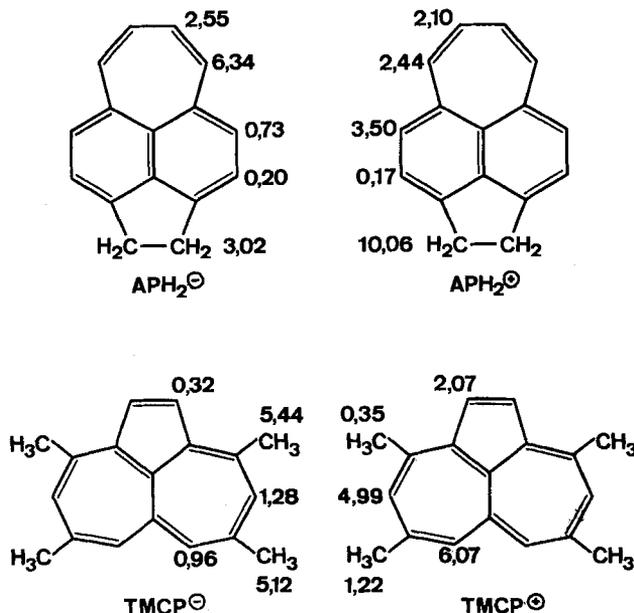


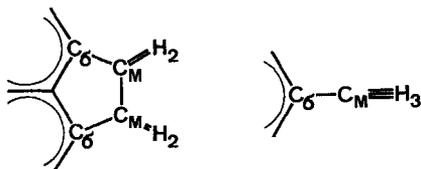
Fig. 5. Kopplungskonstanten (in Gauss) der Ring- und Alkyl-Protonen in den Radikal-Ionen des Acepleiadiens (APH_2) und des 3,5,8,10-Tetramethyl-cyclopenta[ef]heptalens (TMCP)

⁶⁾ Eine befriedigende Korrelation mit den gemessenen Kopplungskonstanten ergeben bereits die HMO-Näherungen $c_{a\mu}^2$ oder $c_{b\mu}^2$. Für einige Zentren geringer Spinpopulation ist jedoch eine Zuordnung, die auf dieser Korrelation beruht, von der Zuordnung verschieden, welche auf Grund der genaueren McLACHLAN'schen Werte $|q_{\mu}^{\ominus}|$ bzw. $|q_{\mu}^{\oplus}|$ getroffen wurde. Dies ist für $\bar{\mu} = 4; 9$ und $6; 7$ in TMCP^{\ominus} sowie für $\sigma = 3; 10$ und $5; 8$ in TMCP^{\oplus} der Fall. Die negativen Korrekturen von McLACHLAN führen bei den entsprechenden Spinpopulationen zu einer Umkehr in der Reihenfolge der absoluten Werte (vgl. Tab. 3 und 4).

die zugehörigen ^{13}C -Satelliten zusammenfallen. Dies wäre auch mit ihrer beobachteten relativen Intensität in Übereinstimmung (siehe exper. Teil).

Hyperkonjugatives Modell. COLPA & DE BOER [5] zeigten am Beispiel der Radikal-Ionen des Pyracens (S. 1852), dass ein hyperkonjugatives MO-Modell Spinpopulationen an den Methylenprotonen liefert, die mit den ESR.-Daten im Einklang sind. Von diesem Modell wurde Gebrauch gemacht, um die $1s$ -Spinpopulationen $\rho_{\text{H}_2}^{\ominus}$ und $\rho_{\text{H}_2}^{\oplus}$ an den Pseudozentren H_2 der Radikal-Ionen von APH_2 zu berechnen. Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gemessenen Werten⁷⁾ ist jedoch nur mässig, wenn man für COULOMB-, Bindungs- und Überlappungs-Integrale (α_X , β_{XY} und S_{XY}) in den Alkylsubstituenten denselben Parametersatz verwendet, mit dem COLPA & DE BOER [5] ihre Berechnungen ausführten. Variationen in diesen Integralen, welche die Spinpopulationen ρ_{μ}^{\ominus} und ρ_{μ}^{\oplus} an den π -Elektronenzentren kaum beeinflussen, ergeben beträchtliche Änderungen in $\rho_{\text{H}_2}^{\ominus}$ und $\rho_{\text{H}_2}^{\oplus}$. Gute Übereinstimmung mit dem Experiment wurde durch den unten angegebenen Satz von Parametern erzielt. (Die in Ref. [5] verwendeten Werte sind eingeklammert.) Eine geringe Modifikation dieses Satzes (siehe unten) macht ihn auch für die Berechnung der $1s$ -Spinpopulationen $\rho_{\text{H}_3}^{\ominus}$ und $\rho_{\text{H}_3}^{\oplus}$ an den Pseudozentren H_3 der Radikal-Ionen von TMCP geeignet.

$$\alpha_X = \alpha + h_X \quad \beta_{XY} = k_{XY} \beta \quad S_{XY} = \frac{1}{4} k_{XY} \quad X, Y = \sigma, M, \text{H}_2, \text{H}_3$$



$$h_M = -0,1 (-0,1); \quad h_{\text{H}_2} = h_{\text{H}_3} = -0,5 (-0,5); \quad k_{\sigma M} = 1,0 (0,76),$$

$$k_{MM} = 0,4 (0,76); \quad k_{\text{MH}_2} = 2,0 (2,0); \quad k_{\text{MH}_3} = 2,4.$$

Für die Radikal-Ionen des Pyracens liefert allerdings der obige Parametersatz Werte, die stärker von den experimentellen Daten abweichen als die ursprünglich [5] berechneten. Es ist zum jetzigen Zeitpunkt nicht möglich, die Wahl der einzelnen Parameter zu rechtfertigen. Rechnungen an weiteren, alkylsubstituierten Systemen, verbunden mit entsprechender Vergrößerung des experimentellen Tatsachenmaterials, wären in dieser Hinsicht wünschenswert.

Nachträgliche Anmerkung: Spätere Untersuchungen ergaben, dass sich für das Radikal-Kation APH_2^{\oplus} des Acepleiadiens in Antimontrichlorid ein ebenso gut aufgelöstes ESR.-Spektrum erhalten lässt wie in konzentrierter Schwefelsäure. Angesichts der stark unterschiedlichen Beständigkeit von APH_2^{\oplus} in den beiden Lösungsmitteln ist deshalb auch in diesem Falle das Antimontrichlorid der konzentrierten Schwefelsäure vorzuziehen (vgl. exper. Teil und Fig. 1).

⁷⁾ Die «gemessenen» $1s$ -Spinpopulationen an den Pseudozentren H_2 und H_3 der Radikal-Anionen betragen:

$$\rho_{\text{H}_2}^{\ominus} = 2 a_{\text{CH}_2}^{\ominus} / 508 \text{ Gauss} \quad \text{bzw.} \quad \rho_{\text{H}_3}^{\ominus} = 3 a_{\text{CH}_3}^{\ominus} / 508 \text{ Gauss}.$$

Analoge Umrechnungsformeln gelten für die Radikal-Kationen.

Wir danken den Herren Prof. H. J. DAUBEN und Dr. J. D. WILSON (Seattle, Washington) für eine Probe des Acepleiadiens, sowie Herrn Prof. K. HAFNER (Darmstadt) für eine Probe des 3,5,8,10-Tetramethyl-cyclopenta[ef]heptalens. Ferner sind wir Herrn Dr. CH. E. KLOPFENSTEIN für die Hilfe bei der Aufstellung von Computer-Programmen zu Dank verpflichtet.

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

SUMMARY

ESR.-spectra of the radical-anions and the radical-cations derived from two alkyl-substituted, non-alternant hydrocarbons, acepleiadiene (APH_2) and 3,5,8,10-tetramethyl-cyclopenta[ef]heptalene (TMCP) have been recorded and analysed. The large differences in the total widths of the spectra of the corresponding ions (APH_2^{\ominus} : 32; APH_2^{\oplus} : 57; TMCP^{\ominus} : 69 and TMCP^{\oplus} : 36 Gauss) are well accounted for by the simple HMO model. The excellent agreement between the experimental and the theoretical values allows one to make a reliable assignment of the coupling constants to sets containing equal numbers of equivalent protons.

Conversion of the radical-cation APH_2^{\oplus} of acepleiadiene into that of acepleiadylene (AP^{\oplus}) has been observed in conc. sulfuric acid. On the other hand, APH_2^{\oplus} has been obtained by dissolving acepleiadylene (AP) in non-purified, moist antimony trichloride.

Laboratorium für Organische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] F. GERSON & J. HEINZER, a) Chem. Commun. (London 1965, 488; b) Helv. 49, 7 (1966).
- [2] E. DE BOER & E. L. MACKOR, Molec. Physics 5, 493 (1962); Proc. chem. Soc. 1963, 23; J. Amer. chem. Soc. 86, 1513 (1964).
- [3] E. DE BOER & A. D. PRAAT, Molec. Physics 8, 291 (1964).
- [4] J. A. BRIVATI, R. HULME & M. C. R. SYMONS, Proc. chem. Soc. 1967, 384; J. R. BOLTON, A. CARRINGTON & A. D. McLACHLAN, Molec. Physics 5, 31 (1962).
- [5] J. P. COLPA & E. DE BOER, Molec. Physics 7, 333 (1963–64).
- [6] V. BOEKELHEIDE, W. E. LANGELAND & CHU-TSIN-LIU, J. Amer. chem. Soc. 73, 2432 (1951).
- [7] K. HAFNER & G. SCHNEIDER, Liebigs Ann. Chem. 672, 194 (1964); K. HAFNER und Mitarbeiter, unveröffentlichte Resultate.
- [8] E. C. BAUGHAN, T. P. JONES & L. G. STOODLEY, Proc. chem. Soc. 1963, 274.
- [9] F. GERSON & E. HASSELBACH, unveröffentlichte Resultate.
- [10] H. H. JAFFE & R. W. GARDNER, J. Amer. chem. Soc. 90, 319 (1958); SI-JUNG YEH & H. H. JAFFE, *ibid.* 81, 3274 (1959).
- [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] C. HELLER & H. M. McCONNELL, J. chem. Physics 32, 536 (1960); D. POOLEY & D. H. WHIFFEN, Molec. Physics. 4, 81 (1961).
- [13] R. HULME & M. C. R. SYMONS, J. chem. Soc. 1965, 1120.
- [14] F. GERSON, B. WEIDMANN & E. HEILBRONNER, Helv. 47, 1951 (1964).
- [15] A. D. McLACHLAN, Molec. Physics 3, 233 (1960).
- [16] M. KARPLUS & G. K. FRAENKEL, J. chem. Physics 35, 1312 (1961).