

- [11] O. GLEMSE, Ber. deutsch. chem. Ges. 72, 1879 (1939).
 [12] W. MARTI, «Über die Oxydation von Manganhydroxyd und über höherwertige Oxyde und Oxyhydrate des Mangans», Diss., Universität Bern 1944.
 [13] W. BUSER, P. GRAF & W. FEITKNECHT, Helv. 37, 2322–2333 (1954).
 [14] S. BRUNAUER, P. H. EMMETT & E. TELLER, J. Amer. chem. Soc. 60, 309 (1938).
 [15] G. GATTOW & H.-G. WENDLANDT, Z. analyt. Ch. 174, 15 (1960).
 [16] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING & MATERIALS, X Ray Powder Diffraction File, Karte 8–99 (γ -MnOOH), Philadelphia 1929.
 [17] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING & MATERIALS, X Ray Powder Diffraction File, Karte 12–733 (α -MnOOH), Philadelphia 1947.
 [18] W. FEITKNECHT, Pure appl. Chemistry 9, 423 (1964).

42. ESR.-Spektrum des Radikal-Anions des [18]Annulen-1,4;7,10;13,16-trisulfids

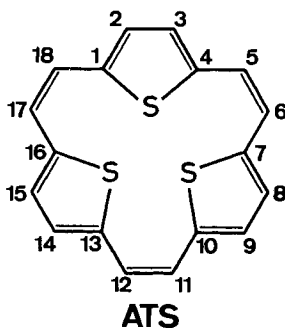
von F. Gerson und J. Heinzer

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Zürich

(29. I. 68)

Summary. The ESR spectrum of the radical-anion of [18]annulene-1,4;7,10;13,16-trisulfide (ATS) has been recorded. Its analysis yields six coupling constants for pair of equivalent protons indicating the lack of a threefold symmetry axis. A provisional assignment has been attempted which is based on calculated spinpopulations. Conformations of ATS and ATS^\ominus are shortly discussed.

Vor einiger Zeit berichteten wir über die ESR.-Untersuchungen an Radikal-Ionen überbrückter [10]- und [14]Annulene [1]. Die vorliegende Mitteilung befasst sich mit dem Radikal-Anion des [18]Annulen-1,4;7,10;13,16-trisulfids (ATS), eines überbrückten [18]Annulens (s. Formel), das 1964 von BADGER, ELIS & LEWIS [2, 3] dargestellt wurde.



ATS lässt sich leicht durch Reduktion mit einem Alkalimetall in 1,2-Dimethoxy-äthan (DME) oder Tetrahydrofuran (THF) in das Radikal-Anion ATS^\ominus überführen. Dagegen hatten die Versuche, ATS^\ominus elektrolytisch zu erzeugen (Lösungsmittel: N,N-Dimethylformamid; Leitsalz: Tetraäthylammonium-perchlorat), bisher keinen Erfolg.

Bei -80° ist ATS^\ominus beständig; bei Zimmertemperatur wird seine Lebensdauer auf einige Stunden reduziert.

Die ESR.-Hyperfeinstruktur von ATS^\ominus ist von der Art des Gegenions (Na^\oplus oder K^\oplus) und des Lösungsmittels (DME oder THF) weitgehend unabhängig. Sie ändert sich auch nicht wesentlich in einem Temperaturbereich von -100° bis $+25^\circ$. Die Analyse eines Spektrums, das anhand von DME-Lösung bei -80° und K^\oplus als Gegenion aufgenommen wurde (Fig.1), liefert sechs Kopplungskonstanten für Paare äquivalenter Protonen:

$$a_{\text{I}} = 4,40 \pm 0,04; \quad a_{\text{II}} = 2,96 \pm 0,04; \quad a_{\text{III}} = 1,92 \pm 0,03;$$

$$a_{\text{IV}} = 0,86 \pm 0,02; \quad a_{\text{V}} = 0,61 \pm 0,01 \quad \text{und} \quad a_{\text{VI}} = 0,43 \pm 0,01 \text{ Gauss.}$$

Die Gesamtbreite des Spektrums beträgt demnach 22,36 Gauss.

Für den g -Faktor wurde folgender Wert gefunden:

$$g = 2,00378 \pm 0,00008.$$

Das Spektrum ist nicht ganz symmetrisch, wofür vermutlich Anisotropie-Effekte verantwortlich sind.

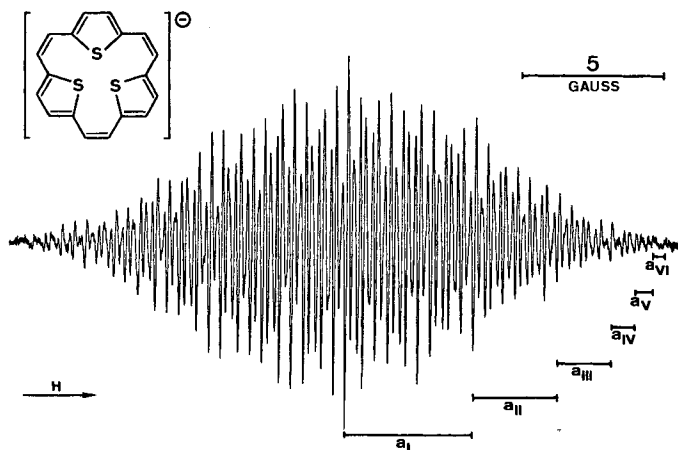
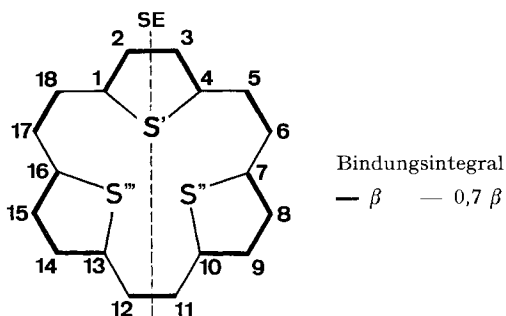


Fig. 1. ESR.-Spektrum des Radikal-Anions des [18]Annulen-1,4;7,10;13,16-trisulfids
Lösungsmittel: 1,2-Dimethoxyäthan; Gegenion: K^\oplus ; Aufnahmetemperatur: -80°

Diskussion der Resultate. – *Zuordnung der Kopplungskonstanten.* Da deuterte Derivate von ATS zurzeit nicht zugänglich sind, muss sich eine vorläufige Zuordnung der Kopplungskonstanten der Protonen in ATS^\ominus auf berechnete π -Spinpopulationen stützen. In unserem HMO-Modell von ATS wurden die drei S-Atome als π -Elektronenzentren behandelt, welche je ein AO und je zwei Elektronen zum π -System beitragen. Für die COULOMB-Integrale der Schwefel-AOs und die C–S-Bindungsintegrale fanden die Parameter $\alpha_s = \alpha + \beta$ bzw. $\beta_{\text{CS}} = 0,7\beta$ Verwendung. Diese Parameter haben sich als geeignet erwiesen, die Energien und Übergangsmomente, welche in den Elektronenspektren ähnlicher Systeme beobachtet wurden, wiederzugeben [4]. Der Wert $0,7\beta$ wurde auch für die Integrale β_{CC} jener Bindungen eingesetzt,

welche die Thiophen- und Äthylen-Fragmente miteinander koppeln. Er entspricht einer Verdrillung von ca. 45° (siehe weiter unten).



Das Modell liefert 12 bindende und 9 antibindende HMOs, von denen die ersten im neutralen System mit 24 π -Elektronen aufgefüllt werden. Im Radikal-Anion besetzt das ungepaarte Elektron eines der beiden tiefsten antibindenden HMOs, die hier zweifach entartet sind. Diese HMOs werden als ψ_{a+} und ψ_{a-} bezeichnet. Darin bedeuten «Plus» und «Minus» symmetrisch bzw. antisymmetrisch relativ zur Spiegelebene SE, welche durch das Zentrum S' geht und die Bindungen C(2)–C(3) und C(11)–C(12) halbiert.

Für die beiden HMOs erhält man:

$$\begin{aligned}
 \psi_{a+} = & 0,296 (\phi_1 + \phi_4) - 0,187 (\phi_2 + \phi_3) \\
 & + 0,282 (\phi_5 + \phi_{18}) - 0,372 (\phi_6 + \phi_{17}) \\
 & - 0,094 (\phi_7 + \phi_{16}) + 0,223 (\phi_8 + \phi_{15}) \\
 & - 0,036 (\phi_9 + \phi_{14}) - 0,202 (\phi_{10} + \phi_{13}) \\
 & + 0,089 (\phi_{11} + \phi_{12}) - 0,261 \phi_{s'} \\
 & + 0,131 (\phi_{s''} + \phi_{s'''}); \\
 \psi_{a-} = & 0,062 (\phi_1 - \phi_4) + 0,150 (\phi_2 - \phi_3) \\
 & + 0,266 (\phi_5 - \phi_{18}) - 0,111 (\phi_6 - \phi_{17}) \\
 & - 0,287 (\phi_7 - \phi_{16}) + 0,087 (\phi_8 - \phi_{15}) \\
 & + 0,237 (\phi_9 - \phi_{14}) - 0,225 (\phi_{10} - \phi_{13}) \\
 & - 0,377 (\phi_{11} - \phi_{12}) + 0,227 (\phi_{s''} - \phi_{s'''})
 \end{aligned}$$

In Fig. 2 sind ψ_{a+} und ψ_{a-} schematisch abgebildet.

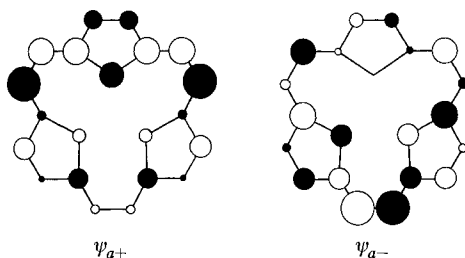


Fig. 2. Die entarteten tiefsten antibindenden HMOs des [18]Annulen-1,4;7,10;13,16-trisulfids. Leere und ausgefüllte Kreise beziehen sich auf verschiedene Vorzeichen der LCAO-Koeffizienten. Die Kreisradien sind den Beträgen, die Kreisflächen somit den Quadraten dieser Koeffizienten proportional.

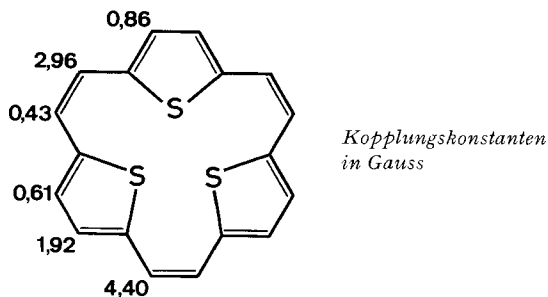
Die Tabelle enthält die Quadrate der LCAO-Koeffizienten $c^2_{a^+, \mu}$ und $c^2_{a^-, \mu}$ an den protonenträgenden Zentren μ sowie die entsprechenden Spinpopulationen $|\rho_{\mu}|_+$ und $|\rho_{\mu}|_-$, welche nach dem Verfahren von McLACHLAN [5] mit $\lambda = 1,2$ berechnet wurden. Man kann nun die Kopplungskonstanten der Protonen in ATS^\ominus

den Beträgen $|\langle \rho_{\mu} \rangle_+|$ oder $|\langle \rho_{\mu} \rangle_-|$ so zuordnen, dass sich eine optimale Korrelation zwischen den gemessenen und berechneten Werten ergibt. Da eine solche Korrelation für $|\langle \rho_{\mu} \rangle_-|$ bedeutend besser ist als für $|\langle \rho_{\mu} \rangle_+|$ (vgl. Korrelationskoeffizienten r in der Tabelle), liegt die Annahme nahe, dass das ungepaarte Elektron in ATS^{\ominus} das antisymmetrische HMO ψ_{a-} und nicht das symmetrische HMO ψ_{a+} besetzt.

Berechnete π -Spinpopulationen an den protonentragenden Zentren des [18]Annulen-1,4;7,10;13,16-trisulfids

μ	Besetzung von ψ_{a+}			Besetzung von ψ_{a-}		
	$c_{a+,\mu}^2$	$\langle \rho_{\mu} \rangle_+$	a_{μ}	$c_{a-,\mu}^2$	$\langle \rho_{\mu} \rangle_-$	a_{μ}
2;3	0,035	0,015	0,61	0,023	0,028	0,86
5;18	0,080	0,059	1,92	0,071	0,102	2,96
6;17	0,138	0,177	4,40	0,012	- 0,016	0,43
8;15	0,050	0,067	2,96	0,008	- 0,024	0,61
9;14	0,001	- 0,017	0,86	0,056	0,060	1,92
11;12	0,008	0,005	0,43	0,142	0,156	4,40
		$r = 0,923$			$r = 0,996$	

Das untenstehende Schema veranschaulicht die vorgeschlagene Zuordnung, welche auf den berechneten Spinpopulationen $|\langle \rho_{\mu} \rangle_-|$ basiert. Diese Zuordnung bedarf einer weiteren Prüfung und kann daher keineswegs als gesichert gelten.



Der Proportionalitätsfaktor der McCONNELL'schen Beziehung beträgt:

$$|Q| = \sum_{\mu} a_{\mu} / \sum_{\mu} |\langle \rho_{\mu} \rangle_-| = 29,0 \text{ Gauss.}$$

$$\sum_{\mu} a_{\mu} = 22,36 \text{ Gauss} = \text{Gesamtbreite des Spektrums;}$$

$$\sum_{\mu} |\langle \rho_{\mu} \rangle_-| = 0,772 = \text{Summe der Beträge von Spinpopulationen an protonentragenden Zentren.}$$

Geometrie der Molekel. Das auffallendste Ergebnis der ESR.-Untersuchungen an ATS^{\ominus} ist die Tatsache, dass die zwölf Ringprotonen nur paarweise äquivalent sind, d.h., dass die dreizählige Symmetrieachse fehlt.

Unseres Wissens ist bisher keine RÖNTGEN-Strukturanalyse von ATS durchgeführt worden. Die Kalotten-Modelle zeigen, dass die grosse Raumbeanspruchung der drei zentralen Schwefelatome eine Einebnung des achtzehngliedrigen Perimeters in

ATS verunmöglicht. Die Molekel dürfte daher – wie bereits von BADGER, ELLIS & LEWIS [3] angegeben wurde – in einer oder mehreren nicht-ebenen Konformationen vorliegen. Eine Konformation, in welcher sich alle drei S-Atome auf der gleichen Seite der Molekel befinden (Fig. 3a), hat die Symmetrie C_{3v} . In drei weiteren gleichwertigen Konformationen sind nur je zwei S-Atome auf derselben Seite der Molekel (Fig. 3b), so dass sich die Symmetrie auf C_s reduziert. Sowohl in der C_{3v} - als auch in der C_s -Konformation wird die spannungsfreie Anordnung durch eine starke Verdrillung der drei Thiophen-Fragmente gegenüber den drei Äthylen-Fragmenten erreicht. Eine solche Verdrillung sollte mit einem nicht allzu grossen Verlust an π -Elektronenenergie verknüpft sein, da bereits HMO-Modelle, in denen alle Integrale β_{CC} als gleich angenommen werden, tiefe interfragmentale Bindungsordnungen $p_{\mu\nu}$ ergeben. Demnach lässt sich bereits eine planare und noch in grösserem Masse eine nicht-planare Molekel ATS als ein System von schwach gekoppelten Thiophen- und Äthylen-Fragmenten betrachten [6]. Dies wird durch die chemischen und physikalischen Eigenschaften von ATS weitgehend bestätigt [3].

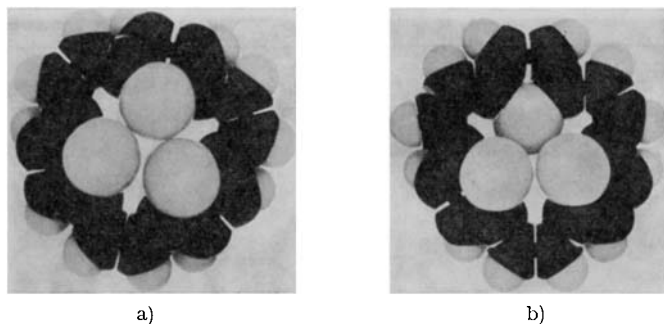


Fig. 3. Kalotten-Modelle des [18]Annulen-1,4;7,10;13,16-trisulfids

a) C_{3v} -Konformation; b) C_s -Konformation (reproduziert aus [3] mit Erlaubnis des Austral. J. Chemistry)

Die Protonenresonanz-Signale von ATS liegen bei 6,67 und 6,73 ppm [3] (Äthylen: 5,33 [7]; Thiophen: 7,10 ppm [8]). Zu diesen Signalen geben zwei Sätze von je sechs äquivalenten Protonen Anlass. Das Spektrum ist somit mit der C_{3v} -Konformation vereinbar. Es kann aber auch durch einen Wechsel von C_s -Konformationen zustandekommen, falls ihre Lebensdauer kürzer ist als ca. 10^{-1} s (reziproke Differenz der chemischen Verschiebungen).

Ebenso stehen für die Deutung des ESR.-Spektrums von ATS^{\ominus} beide Konformationen zur Diskussion. Einerseits lässt sich die Hyperfeinstruktur gut mit einer C_s -Konformation vereinbaren, deren Lebensdauer länger ist als ca. 10^{-7} s (reziproke Differenz der Kopplungskonstanten). Andererseits darf man eine verzerrte C_{3v} -Konformation nicht völlig ausschliessen. Es ist denkbar, dass durch eine Assoziation des Gegenions mit einem Thiophen-Fragment die Lebensdauer einer JAHN-TELLER-Verzerrung (Symmetrie C_s) über den kritischen Wert von 10^{-7} s verlängert wird [9].

Wir danken Herrn Prof. G. M. BADGER für eine Probe von [18]Annulen-1,4;7,10;13,16-trisulfid. Diese Arbeit wurde vom SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Projekt Nr. 3745) unterstützt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] F. GERSON, E. HEILBRONNER & V. BOEKELHEIDE, *Helv.* **47**, 1123 (1964); F. GERSON, E. HEILBRONNER, W. A. BÖLL & E. VOGEL, *Helv.* **48**, 1494 (1965).
 [2] G. M. BADGER, J. A. ELIS & G. E. LEWIS, *Proc. chem. Soc.* **1964**, 82.
 [3] G. M. BADGER, J. A. ELIS & G. E. LEWIS, *Austral. J. Chemistry* **18**, 70 (1965).
 [4] R. ZAHRADNIK, persönliche Mitteilung.
 [5] A. D. McLACHLAN, *Molec. Physics* **3**, 233 (1960).
 [6] C. A. COULSON & M. D. POOLE, *Proc. chem. Soc.* **1964**, 220.
 [7] C. N. BANWELL & N. SHEPPARD, *Molec. Physics* **3**, 351 (1960).
 [8] «High Resolution NMR. Spectra of Organic Compounds»; VARIAN ASS., Palo Alto, 1962, Vol. 1, Nr. 52.
 [9] H. VAN VILLIGEN, J. A. M. VAN BROEKHOVEN & E. DE BOER, *Molec. Physics.* **12**, 533 (1967).

43. Herstellung von 1,4-Dichlornaphtalin aus 1,4-Dichlor-5-nitro-naphtalin

von P. Kniel

CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel

(2. II. 68)

Summary. Treatment of 1,4-dichloro-5-nitro-naphthalene with sodium borohydride in dimethylformamide yielded 1,4-dichloronaphthalene (80–83%).

Die Hydrogenolyse einer aromatischen Nitrogruppe wurde erstmals von SHINE & TSAI beschrieben, die aus 1-Nitronaphtalin durch Umsatz mit Natriumborhydrid in Diglyme 7,3% Naphtalin erhielten [1]. Wie aus Untersuchungen von SEVERIN *et al.* hervorgeht, werden einige Polynitroaromaten mit Natriumborhydrid zu den entsprechenden Nitrocyclohexanen oder Nitrocyclohexenen umgesetzt, aus denen sich unter geeigneten Bedingungen ein Mol-Äqu. salpetrige Säure abspalten lässt [2] [3]. Auf Grund dieses Ergebnisses wurde die Überführung von 1-Nitronaphtalin in Naphtalin über eine Kernhydrierung formuliert [3]. Zwei weitere Hydrogenolysen von Nitrogruppen bei Polynitroaromaten wurden durch KAPLAN bekannt, der fand, dass bei der Einwirkung von Natriumborhydrid auf *s*-Trichlor-trinitro-benzol oder 1,3-Dinitro-2,4,6-trichlor-benzol je eine Nitrogruppe durch Wasserstoff ersetzt wird [4].

Im Verlauf von Dehalogenierungsversuchen an Naphtalinderivaten beobachteten wir, dass die Nitrogruppe von 1,4-Dichlor-5-nitro-naphtalin I unter der Einwirkung von Natriumborhydrid leicht durch Wasserstoff ersetzt wird. Bei Durchführung der

