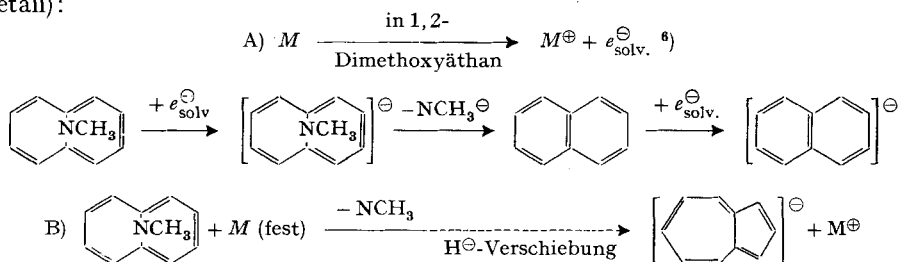


folgenden Schemata veranschaulichen die beiden Reaktionstypen (M = Alkali-
metall):



Eine Stütze für die obige Erklärung liefert die Beobachtung, dass der Reaktionsweg A auch bei der Reduktion von IV mit Natrium gangbar ist, wenn zum Lösungsmittel 1,2-Dimethoxyäthan einige Tropfen Hexamethylphosphoramid zugefügt werden (vgl. S. 100). Eine solche Zugabe erlaubt nämlich, geringe Mengen Natrium aufzulösen, wodurch in der Lösung eine gewisse Konzentration von solvatisierten Elektronen vorliegt.

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds (Projekt 4651) unterstützt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] F. Gerson, E. Heilbronner, W. A. Böll & E. Vogel, *Helv.* 48, 1494 (1965).
- [2] E. Vogel, W. Pretzer & W. A. Böll, *Tetrahedron Letters* 40, 3613 (1965).
- [3] I. Bernal, P. H. Rieger & G. K. Fraenkel, *J. chem. Physics* 37, 1489 (1962); A. H. Reddoch, *ibid.* 41, 444 (1964).
- [4] F. Gerson, J. Heinzer & E. Vogel, in Vorbereitung.
- [5] F. Gerson, J. Heinzer & E. Vogel, *Helv.* 53, 103, (1970).
- [6] K. Markau & W. Maier, *Z. Naturforsch.* 16a, 636 (1961).
- [7] M. Karplus & G. K. Fraenkel, *J. chem. Physics* 35, 1312 (1961).
- [8] J. L. Down, J. Lewis, B. Moore & G. Wilkinson, *Proc. chem. Soc.* 1957, 209; *J. chem. Soc.* 1959, 3767; F. A. Cafasso & B. R. Sundheim, *J. chem. Physics* 31, 809 (1959); S. F. Dainton, D. M. Wiles & A. N. Wright, *J. chem. Soc.* 1960, 4283.
- [9] F. Gerson, J. Heinzer & E. Heilbronner, *Tetrahedron Letters* 1966, 2095.

6) e^{\ominus} solv. steht sowohl für ungepaarte als auch für gepaarte solvatisierte Elektronen [8] [9].

11. ESR.-Spektren des Radikal-Anions des *syn*-1,6;8,13-Bis-oxido-[14]annulens

von F. Gerson¹⁾, J. Heinzer¹⁾ und E. Vogel²⁾

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel, und
Institut für organische Chemie der Universität Köln

(I. XII. 69)

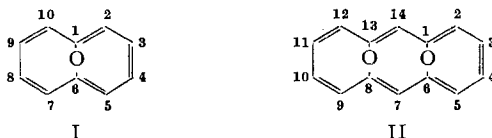
Summary. The ESR.-spectra of the radical anion of *syn*-1,6;8,13-bis-oxido-[14]annulene have been recorded. The hyperfine structure of the electrolytically generated anion (solvent: N,N-dimethylformamide; gegenion: $\text{Et}_4\text{N}^{\oplus}$) is that of an unassociated species; on the other hand, evidence of strong ion-pairing can be derived from the spectra of chemically prepared anions

¹⁾ Universität Basel.

²⁾ Universität Köln.

(solvent: 1,2-dimethoxyethane; gegenion: K^{\oplus} or Na^{\oplus}). The distribution of the π -spin population confirms the conclusion previously drawn for the radical anion of 1,6-oxido-[10]annulene that the overall effect of the oxygen bridging is electron repelling.

Über die ESR.-Spektren der Radikal-Anionen 1,6-überbrückter [10]Annulene wurden bisher zwei Berichte veröffentlicht [1] [2]. Die Ergebnisse weiterer ESR.-Untersuchungen an Radikal-Anionen dieser Verbindungsklasse sollen in Kürze zur Veröffentlichung gelangen [3]. Die vorliegende Mitteilung befasst sich mit den ESR.-Spektren des Radikal-Anions des *syn*-1,6;8,13-Bis-oxido-[14]annulens (II), welches als höheres Analogon des 1,6-Oxido-[10]annulens (I) betrachtet werden kann.



Aus den physikalisch-chemischen Eigenschaften von II geht deutlich hervor, dass der aromatische Charakter des vierzehngliedrigen Ringes durch die doppelte *syn*-Überbrückung nicht wesentlich beeinträchtigt wird [4]. Insbesondere lassen die Elektronen- und Protonenresonanz-Spektren auf eine weitgehende cyclische Delokalisierung des peripheren π -Elektronensystems schliessen.

Auch die Ergebnisse der Röntgen-Strukturanalyse [5] sind mit dem aromatischen Charakter des vierzehngliedrigen Ringes in Einklang: Die C–C Bindungslängen weichen um weniger als 0,01 Å vom Mittelwert 1,395 Å ab, und die Verdrillung zweier benachbarter $2p_z$ -AO's übersteigt nicht 26°. Erwähnenswert sind auch die Abstände einiger nicht-gebundener Atome in II, wie die der Brückenkopf-Kohlenstoffatome (C1–C6 und C8–C13) und der beiden Sauerstoffatome; sie betragen 2,26 bzw. 2,55 Å. Die COC Winkel sind mit 108° praktisch tetraedrisch.

Darstellung und Stabilität des Radikal-Anions. Das Radikal-Anion II^{\ominus} des *syn*-1,6;8,13-Bis-oxido-[14]annulens wurde sowohl auf elektrolytischem als auch auf chemischem Wege dargestellt. Bei der elektrolytischen Reduktion diente ein Kupferdraht als Anode, und ein Platinnetz als Kathode [6]. Arbeitet man mit sauerstoff- und wasser-freiem Lösungsmittel (N,N-Dimethylformamid) und gereinigtem Leitsalz (Tetraäthylammonium-perchlorat), so lässt sich während einer mehrstündigen Elektrolyse bei Zimmertemperatur eine konstante Konzentration von II^{\ominus} erreichen. Die durch Reduktion von II mit Kalium oder Natrium in 1,2-Dimethoxyäthan erzeugten Radikal-Anionen sind unter $-30^{\circ}C$ beständig; bei höheren Temperaturen nimmt ihre Stabilität rasch ab. Für den Zerfall von II^{\ominus} bei Zimmertemperatur beträgt die Halbwertszeit 5 oder 20 Min., je nachdem ob K^{\oplus} oder Na^{\oplus} das Gegenion ist.

Analyse der ESR.-Spektren. – *Nicht-assoziiertes Radikal-Anion.* Fig. 1 zeigt ein bei Zimmertemperatur aufgenommenes ESR.-Spektrum des Radikal-Anions II^{\ominus} , welches elektrolytisch in N,N-Dimethylformamid mit Tetraäthylammonium-perchlorat als Leitsalz dargestellt wurde. Das Spektrum besteht aus sieben beinahe äquidistanten Liniengruppen von je fünf Komponenten, welche – die beiden äussersten Gruppen ausgenommen – noch eine zusätzliche Aufspaltung aufweisen. Eine solche Hyperfeinstruktur kommt dadurch zustande, dass einer der beiden Sätze von je vier äquivalenten Ringprotonen eine Kopplungskonstante hat (2,95 Gauss), welche zwar um ein Vielfaches grösser ist als die des zweiten Vierer-Satzes (0,365 Gauss), sich aber nur geringfügig von der Konstante des Paares äquivalenter Protonen in den

Stellungen 7 und 14 des Ringes unterscheidet (2,88 Gauss). Vergleicht man das Spektrum von II^\ominus mit dem eines Gemisches von Radikal-Anionen, deren Ringprotonen in den Stellungen 2, 5, 9 und 12 zum grössten Teil durch Deuteronen ersetzt wurden (siehe Anhang), so erkennt man, dass die Kopplungskonstante von 2,95 Gauss diesen vier Protonen zugeordnet werden muss. Das Ergebnis der Analyse lautet daher wie folgt:

$$a_{\text{H}_2} = 2,95 \pm 0,02 \quad \text{und} \quad a_{\text{H}_3} = 0,365 \pm 0,005 \text{ Gauss}$$

als die Kopplungskonstanten der je vier äquivalenten Protonen in den Stellungen 2, 5, 9 und 12 bzw. 3, 4, 10 und 11, sowie

$$a_{\text{H}_7} = 2,88 \pm 0,02 \text{ Gauss}$$

als die Kopplungskonstante der zwei äquivalenten Protonen in den Stellungen 7 und 14.

Assoziiert mit K^\oplus . Wie aus Fig. 2A ersichtlich ist, besteht ein ESR.-Spektrum, welches nach Reduktion von II mit Kalium in 1,2-Dimethoxyäthan erhalten wird, ebenfalls aus sieben Liniengruppen zu je fünf Komponenten. Die Breite und Form dieser Komponenten, welche nur einen leichten Ansatz zu einer Aufspaltung zeigen, lassen darauf schliessen, dass sie eine unaufgelöste Hyperfeinstruktur enthalten. Um eine befriedigende Reproduktion des Spektrums durch ein Computer-Programm [7] zu erreichen, ist es in der Tat notwendig, eine Kopplungskonstante

$$a_{\text{K}} = 0,04 \pm 0,01 \text{ Gauss}$$

für den ^{39}K -Kern des Gegenions anzunehmen. Hingegen erfordert eine optimale Anpassung des berechneten an das experimentelle Spektrum nicht, dass man den Kopplungskonstanten a_{H_2} und a_{H_7} verschiedene Beträge zuordnet. Die Analyse des bei

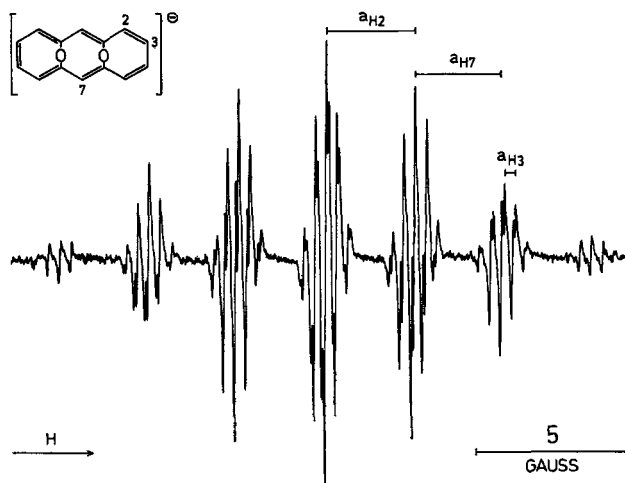


Fig. 1. ESR.-Spektrum eines nicht-assozierten Radikal-Anions
des syn-1,6;8,13-Bis-oxido-[14]annulens

Lösungsmittel: N,N-Dimethylformamid; Gegenion: $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^\oplus$; Aufnahmetemperatur: + 25°C

–80° aufgenommenen Spektrums (Fig. 2A) ergibt die folgenden Kopplungskonstanten der Ringprotonen:

$$a_{\text{H2}} \approx a_{\text{H7}} = 2,96 \pm 0,03, \quad \text{und} \quad a_{\text{H3}} = 0,37 \pm 0,01 \text{ Gauss.}$$

Diese Werte ändern sich nur geringfügig mit der Erhöhung der Temperatur. Bei +25°C betragen sie:

$$a_{\text{H2}} \approx a_{\text{H7}} = 2,90 \pm 0,03 \quad \text{und} \quad a_{\text{H3}} = 0,40 \pm 0,01 \text{ Gauss.}$$

Assoziiert mit Na[⊖]. Verwendet man bei der Reduktion von II in 1,2-Dimethoxyäthan Natrium anstelle von Kalium, so erhält man bei –80° und +25°C die ESR.-Spektren welche in Fig. 2B bzw. 2C abgebildet sind. Die relativ zum Spektrum in Fig. 2A grössere Anzahl der Hyperfeinlinien rührt von der ²³Na-Aufspaltung her, welche ca. fünfmal grösser ist als die ³⁹K-Aufspaltung und – im Gegensatz zu dieser – aufgelöst werden konnte. In den Grenzen der erzielten Auflösung gilt für den untersuchten Temperaturbereich (–80° bis +25°C) die Beziehung: $a_{\text{Na}} \approx (1/2) a_{\text{H3}}$. Unterhalb 0°C muss auch $a_{\text{H2}} \approx a_{\text{H7}}$ gesetzt werden (Fig. 2B); bei höheren Temperaturen lässt sich eine Differenz der beiden Kopplungskonstanten beobachten, welche als eine zusätzliche Aufspaltung von 0,06 Gauss erscheint (Fig. 2C). Die Kopplungskonstanten der Ringprotonen und des ²³Na-Kernes sind wie folgt:

$$-80^\circ\text{C}: a_{\text{H2}} \approx a_{\text{H7}} = 2,96 \pm 0,02; \quad a_{\text{H3}} = 0,370 \pm 0,005$$

$$\text{und} \quad a_{\text{Na}} = 0,185 \pm 0,005 \text{ Gauss;}$$

$$+25^\circ\text{C}: a_{\text{H2}} = 2,94 \pm 0,02; \quad a_{\text{H7}} = 2,88 \pm 0,02; \quad a_{\text{H3}} = 0,400 \pm 0,005$$

$$\text{und} \quad a_{\text{Na}} = 0,200 \pm 0,005 \text{ Gauss.}$$

Die Erhöhung der Temperatur bewirkt somit auch hier, dass a_{H2} und a_{H7} geringfügig abnehmen, während a_{H3} eine kleine Zunahme erfährt.

¹³C-Hyperfeinstruktur. Fig. 3 zeigt das Tieffeld-Ende des ESR.-Spektrums von II[⊖], welches – wie das in Fig. 2A abgebildete – mit K[⊖] als Gegenion in 1,2-Dimethoxyäthan bei –80°C aufgenommen wurde. Die Verwendung von höherer Radikal-Konzentration und grösserer Modulationsamplitude erlaubt das Auffinden einer Gruppe von ¹³C-Satelliten, deren Analyse drei Kopplungskonstanten $a_{\text{C}\mu}$ im Betrag von 7,3 (zwei); 5,7 (vier) und 4,9 Gauss (vier) liefert. Eingeklammert sind die aus den relativen Intensitäten der Satelliten ermittelten Zahlen von äquivalenten Kohlenstoffzentren μ , in denen man einen ¹³C-Kern mit der betreffenden Kopplungskonstante findet.

Der $a_{\text{C}\mu}$ -Wert mit der Zahl «zwei» kann eindeutig einem ¹³C-Kern im Zentrum $\mu = 7$ oder 14 zugeordnet werden:

$$a_{\text{C7}} = 7,3 \pm 0,1 \text{ Gauss.}$$

Dagegen ist die Zuordnung der beiden Kopplungskonstanten $a_{\text{C}\mu}$ mit der Zahl «vier» nicht gesichert, da das Radikal-Anion II[⊖] drei Sätze von je vier äquivalenten Kohlenstoffzentren μ besitzt. Die Näherungsformel von Karplus & Fraenkel [8]

$$a_{\text{C}\mu} = Q_{\text{C}} \varrho_{\mu} + Q_{\text{C}'\text{C}} (\varrho_{\nu} + \varrho_{\nu'})$$

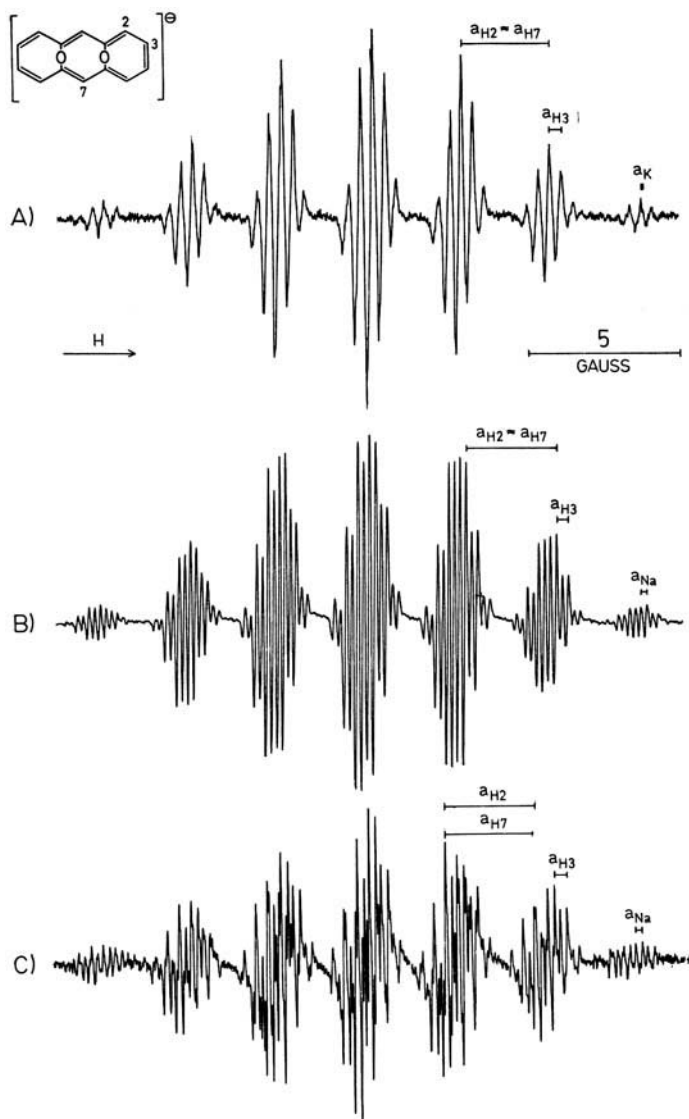


Fig. 2. ESR-Spektren assoziierter Radikal-Anionen des syn-1,6;8,13-Bis-oxido-[14]annulens
 Lösungsmittel: 1,2-Dimethoxyäthan; Gegenion: K^{\oplus} (A) oder Na^{\oplus} (B und C); Aufnahmetemperatur: -80° (A und B) oder $+25^{\circ}C$ (C)

gestattet, die Kopplungskonstante $a_{C_{\mu}}$ eines ^{13}C -Kernes im Zentrum μ eines sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffs abzuschätzen, welcher an zwei weitere Kohlenstoffzentren ν und ν' gebunden ist. Macht man von den Parametern $Q_C = +37,8 \pm 3,0$ und $Q_{C'C} = -9,0 \pm 1,0$ Gauss [9] Gebrauch und setzt man für ρ_{μ} , ρ_{ν} und $\rho_{\nu'}$ die auf S. 112 angegebenen π -Spinpopulationen ein ($\rho_1 = -0,041$; $\rho_2 = +0,164$; $\rho_3 = +0,046$ und $\rho_7 =$

+0,162), so erhält man die folgenden Erwartungswerte für die Kopplungskonstanten der ^{13}C -Kerne³⁾:

$$a_{\text{C1}} = (-)4,7 \pm 0,4 \text{ (vier)}; \quad a_{\text{C2}} = (+)6,1 \pm 0,5 \text{ (vier)};$$

$$a_{\text{C3}} = (-)0,1 \pm 0,4 \text{ (vier)} \quad \text{und} \quad a_{\text{C7}} = (+)6,9 \pm 0,6 \text{ (zwei)}.$$

Die für a_{C7} befriedigende Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment beweist, dass die Näherungsformel von *Karplus & Fraenkel* auch im Falle von II brauchbare Schätzungen liefert. Man kann deshalb annehmen, dass a_{C3} in der Tat betragsmässig klein ist, und dass die zugehörigen ^{13}C -Satelliten vom Hauptspektrum verdeckt sind und sich somit der Beobachtung entziehen. Da ausserdem die berechneten Beträge der beiden übrigen Kopplungskonstanten mit den Messwerten gut vereinbar sind, lassen sich diese Werte je einem ^{13}C -Kern im Zentrum $\mu = 1, 6, 8$ oder 13 bzw. $\mu = 2, 5, 9$ oder 12 zuordnen:

$$a_{\text{C1}} = 4,9 \pm 0,01 \quad \text{und} \quad a_{\text{C2}} = 5,7 \pm 0,01 \text{ Gauss}.$$

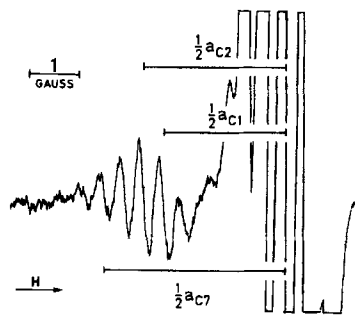


Fig. 3. ^{13}C -Hyperfeinstruktur des Radikal-Anions des *syn-1,6;8,13-Bis-oxido-[14]annulens*. Tieffeld-Ende des ESR.-Spektrums

Erhöhte Radikal-Konzentration und grössere Modulationsamplitude; sonst Aufnahmebedingungen wie für das Spektrum in Fig. 2A

Diskussion der Resultate. – *Orbital-Besetzung und Spinpopulation.* Bevor auf die Diskussion der ESR.-Ergebnisse für das Radikal-Anion des *syn-1,6;8,13-Bis-oxido-[14]annulens* (II) eingegangen wird, sollen an dieser Stelle zunächst die analogen Ergebnisse für das Radikal-Anion des *1,6-Oxido-[10]annulens* (I) zusammengefasst werden [1] [3]. Als Ausgangspunkt für die Diskussion der π -Spinpopulationen von I dienen die entarteten, tiefsten antibindenden Orbitale eines zehngliedrigen Perimeters:

$$\psi_{a+} = 0,447 (\phi_1 - \phi_8) - 0,138 (\phi_2 - \phi_5 - \phi_7 + \phi_{10}) - 0,362 (\phi_3 - \phi_4 - \phi_8 + \phi_9)$$

und

$$\psi_{a-} = 0,425 (\phi_2 + \phi_5 - \phi_7 - \phi_{10}) - 0,263 (\phi_3 + \phi_4 - \phi_8 - \phi_9).$$

Sie sind in Fig. 4A schematisch dargestellt. ψ_{a+} ist symmetrisch, ψ_{a-} ist antisymmetrisch bezüglich einer Spiegelebene, welche durch die Brückenkopf-Zentren $\bar{\mu} = 1$ und $\bar{\mu} = 6$ geht und senkrecht auf der Perimeter-Ebene steht. Die Anordnung der Zentren entspricht einer «Projektion» des π -Systems von I auf eine «mittlere» Ebene des Zehnrings. Der Perimeter in Fig. 4A hat somit die Symmetrie D_{2h} , während der Ring in I nur die Symmetrie C_{2v} besitzt.

³⁾ Im Gegensatz zum Experiment liefert hier die Theorie auch die Vorzeichen der Kopplungskonstanten.

In Fig. 4 B sind die Spinpopulationen (ρ_{μ}^+ und ρ_{μ}^-) eingetragen, die sich mittels des Verfahrens von *McLachlan* [10] für das Radikal-Anion I berechnen lassen, wenn ψ_{a^+} bzw. ψ_{a^-} durch das ungepaarte Elektron besetzt ist. (Für den Parameter λ des *McLachlan*'schen Korrektur-Terms wurde der übliche Wert 1,2 verwendet.) In Fig. 4 C sind die beiden Kopplungskonstanten a_{H_2} und a_{H_3} angegeben, deren Zuordnung

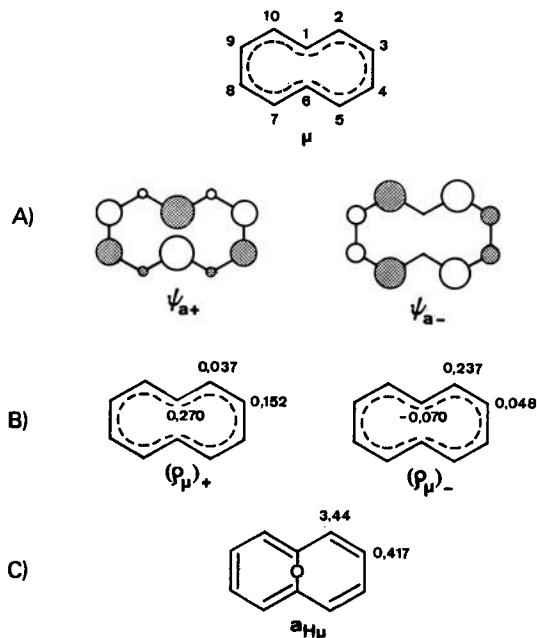


Fig. 4. – A) Die entarteten tiefen antibindenden Orbitale des zehngliedrigen Perimeters
 B) Spinpopulationen für die einfache Besetzung dieser Orbitale
 C) Kopplungskonstanten der Ringprotonen im Radikal-Anion des 1,6-Oxido-[10]annulens

zu den zwei Sätzen von je vier äquivalenten Ringprotonen in I durch Messungen am 2,5,7,10-Tetradeutero-Derivat gesichert wurde [1]. Vergleich von $a_{H\mu}$ mit ρ_{μ}^+ und ρ_{μ}^- führt eindeutig zur Schlussfolgerung, dass ψ_{a^-} (und nicht ψ_{a^+}) das einfach besetzte Orbital in I^{\ominus} ist, d. h. das Energieniveau von ψ_{a^+} liegt höher als das von ψ_{a^-} .

In der Diskussion der Spinpopulationen des Radikal-Anions II^{\ominus} lässt sich ein analoger Weg beschreiten. Die entarteten, tiefsten antibindenden Orbitale eines vierzehngliedrigen Perimeters

$$\psi_{a^+} = 0,084 (\phi_1 + \phi_6 + \phi_8 + \phi_{13}) + 0,341 (\phi_2 + \phi_5 + \phi_9 + \phi_{12}),$$

$$- 0,236 (\phi_3 + \phi_4 + \phi_{10} + \phi_{11}) - 0,378 (\phi_7 + \phi_{14})$$

und

$$\psi_{a^-} = 0,368 (\phi_1 - \phi_6 + \phi_8 - \phi_{13}) - 0,164 (\phi_2 - \phi_5 + \phi_9 - \phi_{12})$$

$$- 0,296 (\phi_3 - \phi_4 + \phi_{10} - \phi_{11})$$

sind in Fig. 5 A schematisch abgebildet. ψ_{a^+} ist hier symmetrisch, und ψ_{a^-} antisymmetrisch relativ zu einer senkrechten Ebene durch die Zentren $\mu = 7$ und 14. Infolge einer

Projektion des π -Systems auf eine mittlere Ebene des Vierzehringes hat der Perimeter auch in diesem Falle eine höhere Symmetrie (D_{2h}) als der Ring in II (C_{2v}).

Fig. 5B enthält die Spinpopulationen $(\rho_{\mu})_+$ und $(\rho_{\mu})_-$, welche für ψ_{a+} bzw. für ψ_{a-} als das einfach besetzte Orbital von II $^{\ominus}$ nach *McLachlan* mit $\lambda = 1,2$ berechnet wurden.

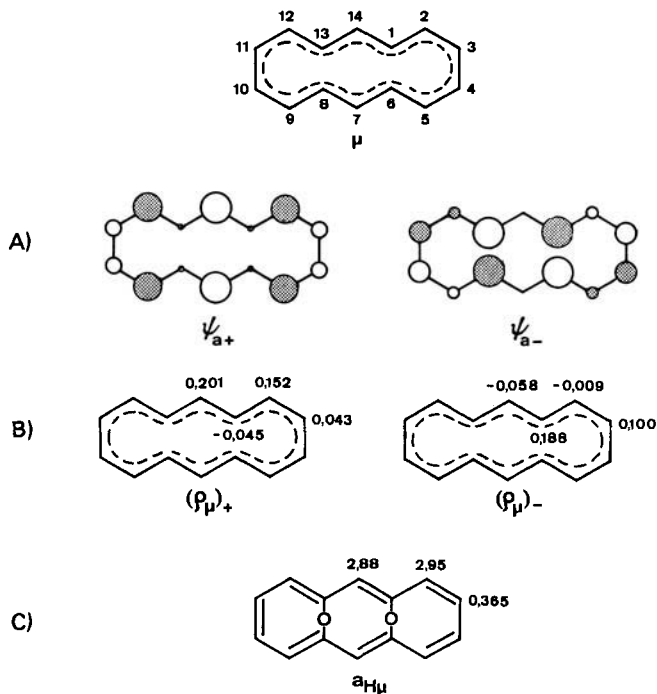


Fig. 5. – A) Die entarteten, tiefsten antibindenden Orbitale des vierzehngliedrigen Perimeters
 B) Spinpopulationen für die einfache Besetzung dieser Orbitale
 C) Kopplungskonstanten der Ringprotonen im Radikal-Anion des syn-1,6;8,13-Bis-oxido-[14]annulens

den. Vergleicht man diese Spinpopulationen mit den in Fig. 5C angegebenen Kopplungskonstanten a_{H2} , a_{H3} und a_{H7} der Ringprotonen in II $^{\ominus}$, so fällt die Entscheidung eindeutig zugunsten der Besetzung von ψ_{a+} durch das ungepaarte Elektron. Im Falle von II $^{\ominus}$ muss daher das symmetrische Orbital ψ_{a+} eine tiefere Energie besitzen als das antisymmetrische (ψ_{a-}).

Die experimentellen Befunde,

$$\psi_{a+} \text{ höher als } \psi_{a-} \text{ für den zehngliedrigen Perimeter in I}^{\ominus},$$

und ψ_{a+} tiefer als ψ_{a-} für den vierzehngliedrigen Perimeter in II $^{\ominus}$,

lassen sich durch drei Effekte rationalisieren, welche im folgenden mit **1**, **2** und **3** bezeichnet werden. Die Effekte **1** und **2** sind durch die räumliche Nähe der Brückenkopfzentren $\bar{\mu}$ und $\bar{\mu}'$ (Abstand $C\bar{\mu}-C\bar{\mu}'$ ca. 2,3 Å [5] [11]) bedingt; der Effekt **3** rührt von der Oxido-Brücke zwischen solchen Zentren her. Alle drei Effekte hängen in 1. Nähe-

rung von den LCAO-Koeffizienten der Zentren $\bar{\mu}$ und $\bar{\mu}'$ für die Orbitale ψ_{a+} und ψ_{a-} ab:

$$\text{I:} \quad \bar{\mu} = 1; \bar{\mu}' = 6; c_{a+,1} = -c_{a+,6} = 0,447; \\ c_{a-,1} = c_{a-,6} = 0;$$

$$\text{II:} \quad \left. \begin{array}{l} \bar{\mu} = 1; \bar{\mu}' = 6; \\ \bar{\mu} = 8; \bar{\mu}' = 13; \end{array} \right\} \begin{array}{l} c_{a+,1} = c_{a+,6} = c_{a+,8} = c_{a+,13} = 0,084; \\ c_{a-,1} = -c_{a-,6} = c_{a-,8} = -c_{a-,13} = 0,368. \end{array}$$

Der Effekt 1 ist die *Coulomb's*che Abstossung zwischen den π -Elektronenladungen in den $2p_z$ -AO's der Brückenkopf-Zentren $\bar{\mu}$ und $\bar{\mu}'$. In Mehrelektronen-Verfahren, wie die PPP-Methode, welche die Elektronen-Wechselwirkung explizit berücksichtigen, [12] wirkt sich dieser Effekt über die $\gamma_{\bar{\mu}\bar{\mu}'}$ -Terme aus; darin ist $\gamma_{\bar{\mu}\bar{\mu}'}$ die Abstossung zweier Einheitsladungen, von denen je eine sich in einem $2p_z$ -AO der Zentren $\bar{\mu}$ und $\bar{\mu}'$ befindet. Im HMO-Modell kann der Effekt 1 durch eine Änderung des *Coulomb*-Integrals der betreffenden Zentren nach mehr positiven Werten simuliert werden⁴⁾:

$$\alpha_{\bar{\mu}} = \alpha_{\bar{\mu}'} = \alpha + h\beta \quad \text{mit} \quad h < 0.$$

Eine solche Änderung bewirkt in der Näherung 1. Ordnung, dass

$$\psi_{a+} \text{ und } \psi_{a-} \text{ um } h\beta \sum_{\bar{\mu}\bar{\mu}'} (c_{a+, \bar{\mu}}^2 + c_{a+, \bar{\mu}'}^2) \text{ bzw. } h\beta \sum_{\bar{\mu}\bar{\mu}'} (c_{a-, \bar{\mu}}^2 + c_{a-, \bar{\mu}'}^2)$$

destabilisiert werden. Die entsprechenden Zahlen sind im Falle von I und II⁴⁾:

$$\text{I:} \quad 0,400 h\beta \text{ für } \psi_{a+} \text{ und } 0 \quad \text{für } \psi_{a-};$$

$$\text{II:} \quad 0,028 h\beta \text{ für } \psi_{a+} \text{ und } 0,542 h\beta \text{ für } \psi_{a-}.$$

Der Effekt 2 besteht in einer schwachen Bindung zwischen den $2p_z$ -AO's der Brückenkopf-Zentren $\bar{\mu}$ und $\bar{\mu}'$. Das HMO-Modell berücksichtigt eine solche Bindung durch ein zusätzliches Resonanz-Integral $\beta_{\bar{\mu}\bar{\mu}'} = k\beta$ mit $0 < k < 1$. Die Energien von ψ_{a+} und ψ_{a-} werden dadurch in der Näherung 1. Ordnung um $2k\beta \sum_{\bar{\mu}\bar{\mu}'} c_{a+, \bar{\mu}} \cdot c_{a+, \bar{\mu}'}$ bzw. $2k\beta \sum_{\bar{\mu}\bar{\mu}'} c_{a-, \bar{\mu}} \cdot c_{a-, \bar{\mu}'}$ verändert. Dies ergibt:

$$\text{I:} \quad -0,400 k\beta \text{ für } \psi_{a+} \text{ und } 0 \quad \text{für } \psi_{a-};$$

$$\text{II:} \quad +0,028 k\beta \text{ für } \psi_{a+} \text{ und } -0,542 k\beta \text{ für } \psi_{a-}.$$

Da k – im Gegensatz zu h – positiv ist, bedeutet hier «Plus» eine Stabilisierung, und «Minus» eine Destabilisierung⁴⁾.

Der Effekt 3 ist die Störung, welche eine Oxido-Brücke auf das π -Elektronensystem des Perimeters ausübt. Sie kann sowohl induktiv als auch konjugativ sein. Da jedoch die sterischen Verhältnisse in I und II [5] [11] für eine Konjugation zwischen einsamen Elektronenpaaren der Brücken-Sauerstoffatome und den π -Elektronen des Perimeters ungünstig sind, darf man annehmen, dass eine solche Konjugation von untergeordneter Bedeutung ist. Dagegen sollte man erwarten, dass der Abstossung zwischen den einsamen Elektronenpaaren einerseits und den Ladungsanhäufungen in den $2p_z$ -AO's der Brückenkopf-Zentren $\bar{\mu}$ und $\bar{\mu}'$ andererseits eine wichtige Rolle zukommt [13]. Eine Abstossung dieser Art dürfte induktiv wirksamer sein als die An-

⁴⁾ α und β sind bekanntlich negative Grössen.

ziehung, welche von der höheren Elektronegativität des Sauerstoffs herrührt und durch (C–O)- σ -Bindungen geleitet wird. Der resultierende Effekt der Oxido-Brücke(n) wäre somit induktiv und elektronenabstossend, wodurch – wie beim Effekt 1 – die *Coulomb*-Integrale der überbrückten Zentren nach mehr positiven Werten geändert werden sollten:

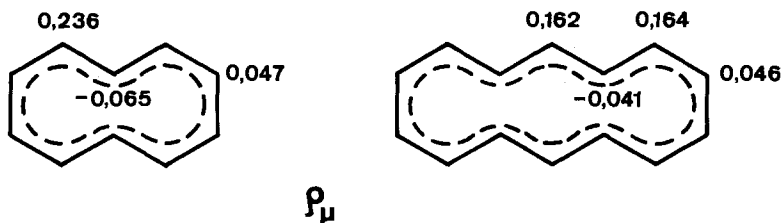
$$\alpha_{\bar{\mu}} = \alpha_{\bar{\mu}'} = \alpha + h' \beta \text{ mit } h' < 0.$$

Im HMO-Modell sind demzufolge die Effekte 1 und 3 nicht trennbar und wirken sich in gleichem Sinne auf die Energien von ψ_{a+} und ψ_{a-} aus. Die untenstehende Tabelle fasst qualitativ die Aussagen des Modells zusammen (Näherung 1. Ordnung):

Verbindung	Orbital	Effekte 1 und 3	Effekt 2
I	ψ_{a+}	stark destabilisiert	stark destabilisiert
	ψ_{a-}	unverändert	unverändert
II	ψ_{a+}	schwach destabilisiert	schwach stabilisiert
	ψ_{a-}	stark destabilisiert	stark destabilisiert

Diese qualitativen Aussagen lassen sich auch aus den schematischen Darstellungen in Fig. 4A und 5A direkt ableiten, indem die relativen Beträge und Vorzeichen der Koeffizienten an den Brückenkopf-Zentren miteinander verglichen werden. Die Übereinstimmung der Theorie mit dem Experiment ist in allen Fällen erkennbar: *das einfach besetzte Orbital in den beiden Radikal-Anionen* (d. h. ψ_{a-} in I $^{\ominus}$ und ψ_{a+} in II $^{\ominus}$) *ist auch dasjenige, für welches durch die Betrachtung der Effekte 1, 2 und 3 eine tiefere Energie erwartet wird.*

Berücksichtigt man die Effekte 1 und 3 durch Einsetzen von $\alpha_{\bar{\mu}} = \alpha_{\bar{\mu}'} = \alpha - 0,6 \beta$, so ergeben sich für I $^{\ominus}$ und II $^{\ominus}$ die Spinpopulationen, welche in den untenstehenden Schemata angegeben sind (Methode von *McLachlan*; $\lambda = 1,2$ [10]):



Im Falle von I $^{\ominus}$ unterscheiden sich diese Spinpopulationen nur wenig von den $(\rho_{\mu})_{-}$ -Werten, welche ausgehend vom antisymmetrischen Orbital ψ_{a-} eines ungestörten zehngliedrigen Perimeters erhalten wurden (Fig. 4B). Dagegen findet man für II $^{\ominus}$ eine merkliche Verschiebung der Spinpopulation von den Zentren $\mu = 7$ und 14 auf die Zentren $\mu = 2, 5, 9$ und 12, wenn man die Neuberechneten Spinpopulationen mit den $(\rho_{\mu})_{+}$ -Werten vergleicht, welche auf der Besetzung des symmetrischen Orbitals ψ_{a+} eines ungestörten vierzehngliedrigen Perimeters basieren (Fig. 5B). Eine solche Verschiebung verbessert die Korrelation mit den Kopplungskonstanten a_{H2} und a_{H7} (Fig. 5C).

Einfluss der Nicht-Koplanarität. Ausser den drei Effekten 1, 2 und 3 könnte man noch den Einfluss erwägen, welchen die Nicht-Koplanarität der π -Elektronenzentren

in I und II auf die relativen Energien von ψ_{a+} und ψ_{a-} hat. Dieser Einfluss blieb bisher unberücksichtigt und wird auch hier nicht zur Diskussion gestellt, da er schwer erfassbar ist. In einer anderen Hinsicht darf jedoch die Nicht-Koplanarität des π -Elektronensystems nicht ausser acht gelassen werden: sie ist wahrscheinlich – wie bereits in früheren Arbeiten erwähnt – für eine gewisse Anomalie in den Beträgen der Kopplungskonstanten verantwortlich. Ordnet man nämlich den berechneten Spinpopulationen ρ_μ die entsprechenden Kopplungskonstanten $a_{H\mu}$ der Ringprotonen zu, so stellt man fest, dass für I $^\ominus$ und II $^\ominus$ die *McConnell*'sche Beziehung

$$a_{H\mu} = Q_{CH} \rho_\mu$$

nur qualitativ erfüllt ist. Der Betrag des Parameters Q_{CH} scheint hier erheblich geringer zu sein als für die Radikal-Anionen planarer aromatischer Verbindungen. Dies geht am deutlichsten aus den Gesamtaufspaltungen der ESR.-Spektren hervor: obwohl in I $^\ominus$ und II $^\ominus$ die gesamte positive π -Spinpopulation an den protonenträgenden Zentren konzentriert ist, betragen diese Aufspaltungen nur 15,3 (I $^\ominus$) und 19,1 Gauss (II $^\ominus$). Demgegenüber wurden für die Radikal-Anionen des Naphtalins und des Anthracens – mit vergleichbarer Verteilung der Spinpopulation – Gesamtaufspaltungen von 27,1 bzw. 27,7 Gauss gemessen. Eine scheinbare Reduktion von $|Q_{CH}|$ um ca. die Hälfte (I $^\ominus$) bzw. ein Drittel (II $^\ominus$) findet somit statt, wenn man von den planaren Radikal-Anionen des Naphtalins und des Anthracens zu I $^\ominus$ und II $^\ominus$ mit ihren nicht-ebenen π -Elektronensystemen übergeht. Dieser Befund liesse sich wie folgt interpretieren:

Infolge der Nicht-Koplanarität der π -Elektronenzentren wird die σ - π -Orthogonalität in I $^\ominus$ und II $^\ominus$ nicht mehr gewährleistet, so dass ein direkter, der Hyperkonjugation ähnlicher Mechanismus zur Spinpopulation in den $1s$ -AO's der Wasserstoffatome des Ringes beitragen kann. Da solche Beiträge gleichen Vorzeichens sind wie die π -Spinpopulationen in den $2p_z$ -AO's der Kohlenstoffzentren μ , kompensieren sie teilweise die $1s$ -Spinpopulationen, welche – dem indirekten Mechanismus der π - σ -Spinpolarisation gemäss – entgegengesetzte Vorzeichen haben. Dies führt zu geringeren absoluten Beträgen der Kopplungskonstanten der Ringprotonen in I $^\ominus$ und II $^\ominus$ als in den planaren π -Radikalen, bei denen der Polarisationsmechanismus allein für die $1s$ -Spinpopulationen der Wasserstoffatome verantwortlich ist.

Wenn eine solche Deutung der scheinbaren Reduktion von $|Q_{CH}|$ richtig ist, sollte diese Reduktion ein Mass für die Abweichung des π -Elektronensystems von der Koplanarität sein. Der experimentelle Befund, dass $|Q_{CH}|$ für II $^\ominus$ eine geringere scheinbare Reduktion erleidet als für I $^\ominus$ müsste danach bedeuten, dass der Vierzehning in II ebener ist als der Zehning in I. In der Tat zeigen die Röntgen-Strukturanalysen des *syn*-1,6;8,13-Bis-oxido-[14]annulens (II) [5] und der 1,6-Methano-[10]annulen-2-carbonsäure [11], dass die π -Elektronenzentren in II weniger von der koplanaren Anordnung abweichen als in 1,6-überbrückten [10]Annulenen.

Bemerkenswert ist der Befund, dass die für II $^\ominus$ gemessenen Kopplungskonstanten $a_{C\mu}$ – im Gegensatz zu $a_{H\mu}$ – nur wenig von den Erwartungswerten verschieden sind. Da die $a_{C\mu}$ -Werte als Summe mehrerer Terme berechnet werden, ist es möglich, dass der Einfluss der Nicht-Koplanarität zum grossen Teil ausgemittelt wird.

Temperaturabhängigkeit der Kopplungskonstanten. Wie bereits in der «Analyse der ESR.-Spektren» erwähnt, wirkt sich die Änderung der Temperatur im Bereich von

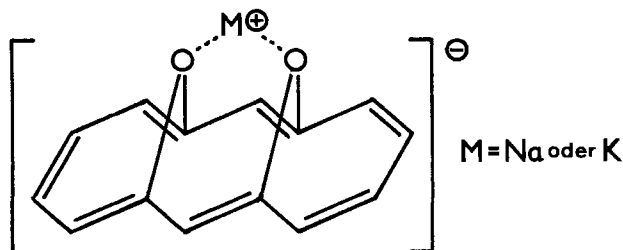
–80° bis +25° nur geringfügig auf die Kopplungskonstanten $a_{H\mu}$ der Ringprotonen in II^\ominus aus. In dieser Hinsicht unterscheidet sich II^\ominus von I^\ominus und – in noch stärkerem Masse – von den Radikal-Anionen des 1,6-Methano- und des 1,6-Imino-[10]annulens, deren Kopplungskonstanten $a_{H\mu}$ eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit zeigen [3]. Für diese Abhängigkeit, welche anderswo [3] eingehend diskutiert werden soll, lassen sich zunächst zwei Gründe angeben.

Erstens könnten die Abweichungen der π -Elektronenzentren von der koplanaren Anordnung temperaturabhängig sein. Dadurch würden auch jene Beiträge zu den Kopplungskonstanten $a_{H\mu}$ Änderungen erfahren, welche auf den direkten Mechanismus der Übertragung von 1s-Spinpopulation zurückzuführen sind.

Zweitens ist es verlockend, anzunehmen, dass das jeweils höher liegende antibindende Orbital (ψ_{a+} in I^\ominus und in den Radikal-Anionen der beiden anderen 1,6-überbrückten [10]Annulene bzw. ψ_{a-} in II^\ominus) einen Anteil an der π -Spinpopulation haben. Ein solcher Anteil wäre dann temperaturabhängig, wenn ψ_{a+} und ψ_{a-} nur eine kleine Energiedifferenz aufweisen würden [14]. Im Gegensatz zur Abweichung von der Koplanarität, welche nur die 1s-Spinpopulation der Wasserstoffatome beeinflussen kann, hätte die «Mischung» der Orbitale ψ_{a+} und ψ_{a-} eine Auswirkung auf die π -Spinpopulation der Kohlenstoffzentren μ selbst zur Folge.

Den beiden angeführten Gründen entsprechend lässt der experimentelle Befund, dass die Kopplungskonstanten $a_{H\mu}$ von II weniger stark temperaturabhängig sind als die der Radikal-Anionen 1,6-überbrückter [10]Annulene, ebenfalls zwei Interpretationen zu. Dieser Befund für II kann sowohl durch die relativ grössere Starrheit des mehr ebenen peripheren Ringes [5] als auch durch die – infolge der doppelten Überbrückung – erhöhte Energiedifferenz von ψ_{a+} und ψ_{a-} gedeutet werden.

Assoziation. Die zusätzliche Hyperfeinaufspaltung, welche für das Radikal-Anion des *syn*-1,6;8,13-Bis-oxido-[14]annulens (II) in 1,2-Dimethoxyäthan bei –80 bis +25° beobachtet wurde und die von einem ^{23}Na - oder ^{39}K -Kern des Gegenions herrührt (Fig. 2), lässt auf eine starke Assoziation von II^\ominus mit einem Alkalimetall-Kation schliessen. Eine solche Assoziation wird zweifellos durch eine Komplexbildung zwischen den beiden um 2,55 Å [5] voneinander entfernten Brücken-Sauerstoffatomen und dem Kation ermöglicht.



Ähnliche beständige Assoziate wurden auch bei Radikal-Anionen anderer Verbindungen gefunden, welche zwei Stickstoff- oder zwei Sauerstoffatome in einem für die Komplexbildung günstigen Abstand enthalten. Als Beispiel seien hier die Radikal-Anionen des 2,2'-Dipyridyls [15], des 1,4,5,8-Tetraazannaphthalins [16], des 1,2-Benzochinons [17] und des *cis*-Biacetyls [18] erwähnt.

Anhang. – *Deuterierung des syn-1,6;8,13-Bis-oxido-[14]annulens (II).* In Ansätzen von je 315 mg (1,5 mMol) wurde II unter Stickstoff mit je 4 ml Deuterotrifluoressigsäure und 10 mg Deuterioschwefelsäure versetzt. Man rührte die dunkelrote Lösung 72 Std. bei 25°, fügte dann 6 ml schweres Wasser zu und extrahierte mit Methylenchlorid. Chromatographie an einer Alu-

miniumoxid-Säule (Aktivität I nach Brockmann) mit Methylenchlorid als Eluens lieferte jeweils ca. 4–5 mg (1,5% Ausbeute) an II mit folgendem Deuterierungsgrad (in Proz; massenspektroskopische Bestimmung):

d_0 : 0,2; d_1 : 1,6; d_2 : 5,7; d_3 : 14,7; d_4 : 26,8; d_5 : 27,2; d_6 : 16,9; d_7 : 5,9 und d_8 : 0,9.

Die Protonenresonanz-Spektren zeigten, dass der (H–D)-Austausch viel rascher in den Stellungen 2, 5, 9 und 12 erfolgt als in 3, 4, 10 und 11. Die Stellungen 7 und 14 scheinen keiner

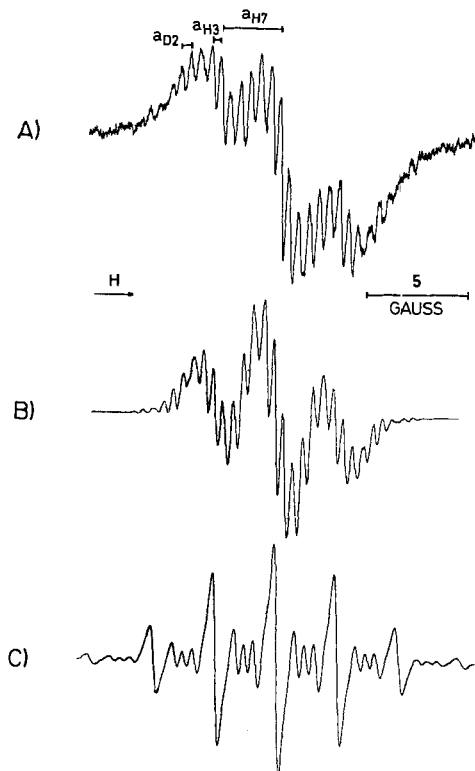


Fig. 6. ESR-Spektren

A) ESR-Spektrum eines Gemisches von Radikal-Anionen, erhalten aus dem Deuterierungsprodukt des syn-1,6;8,13-Bis-oxido-[14]annulens

Aufnahmebedingungen wie für das Spektrum in Fig. 1

B) und C) Simulierte Spektren dieses Gemisches Für die Zusammensetzung s. oben.

Lorentz'sche Kurvenform. Verwendete Kopplungskonstanten: B) $a_{H2} = 2,95$; $a_{H3} = 0,365$; $a_{H7} = 2,88$; $a_{D2} = 0,453$ und $a_{D3} = 0,056$ Gauss. C) $a_{H2} = 0,365$; $a_{H3} = 2,95$; $a_{H7} = 2,88$; $a_{D2} = 0,056$ und $a_{D3} = 0,453$ Gauss.

merklichen Deuterierung zu unterliegen. Demzufolge wurden die d_1 -, d_2 -, d_3 - und d_4 -Verbindungen mit Derivaten von II identifiziert, die in den Stellungen 2, 5, 9 und 12 ein bis vier Deuteronen enthalten. Ferner wurden die d_5 -, d_6 -, d_7 - und d_8 -Verbindungen Derivaten von II gleichgesetzt, in denen – ausser den vier Stellungen 2, 5, 9 und 12 – auch noch eine bis vier von den Stellungen 3, 4, 10 und 11 deuteriert sind.

Zuordnung der Kopplungskonstanten. In Fig. 6A ist das ESR-Spektrum des Gemisches von Radikal-Anionen abgebildet, die aus dem Deuterierungsprodukt elektrolytisch erzeugt wurden. Fig. 6B und 6C zeigen simulierte Spektren, welche den beiden Alternativen

$a_{H2} = 2,95$ und $a_{H3} = 0,365$ Gauss bzw. $a_{H2} = 0,365$ und $a_{H3} = 2,95$ Gauss

entsprechen. Da einzig die erste Alternative (Fig. 6B) zur Übereinstimmung mit dem Experiment (Fig. 6A) führt, gibt sie eindeutig die richtige Zuordnung wieder.

Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds (Projekt 4651) unterstützt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] F. Gerson, E. Heilbronner, W. A. Boll & E. Vogel, *Helv.* 48, 1494 (1965).
 [2] F. Gerson, J. Heinzer & E. Vogel, *Helv.* 53, 95 (1970).

- [3] *F. Gerson, J. Heinzer & E. Vogel*, *Helv.*, in Vorbereitung.
 [4] *E. Vogel, M. Biskup, A. Vogel & H. Günther*, *Angew. Chem.* **78**, 755 (1966); *ibid.*, *Internat. Edit.* **5**, 734 (1966); *E. Vogel & H. Günther, ibid.* **79**, 429 (1967); *ibid.*, *Internat. Edit.* **6**, 385 (1967).
 [5] *P. Ganis & J. D. Dunitz*, *Helv.* **50**, 2369 (1967).
 [6] *G. Wolf*, Diplomarbeit ETH, Zürich 1967.
 [7] *J. Heinzer*, Dissertation Nr. 4255, ETH, Zürich 1968.
 [8] *M. Karplus & G. K. Fraenkel*, *J. chem. Physics* **35**, 1312 (1961).
 [9] *M. T. Melchior*, *J. chem. Physics* **50**, 511 (1969).
 [10] *A. D. McLachlan*, *Mol. Physics* **3**, 233 (1960).
 [11] *M. Dobler & J. D. Dunitz*, *Helv.* **48**, 1429 (1965).
 [12] *L. Salem*: «The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems», Kapitel 2, W. A. Benjamin, Inc., New York 1966.
 [13] *D. T. Clark, J. N. Murrell & J. M. Tedder*, *J. chem. Soc.* **1963**, 1250; *D. T. Clark*, *Chem. Commun.* **1966**, 390; *J. H. Hammons*, *J. org. Chemistry* **33**, 1123 (1968).
 [14] *E. de Boer & J. P. Colpa*, *J. physic. Chemistry* **71**, 21 (1967); *R. G. Lawler & G. K. Fraenkel*, *J. chem. Physics* **49**, 1126 (1967); *D. Purins & M. Karplus, ibid.* **50**, 214 (1969).
 [15] *E. König & H. Fischer*, *Z. Naturforsch.* **17a**, 1063 (1962).
 [16] *F. Gerson & W. L. F. Armarego*, *Helv.* **48**, 112 (1965).
 [17] *E. A. C. Lucken*, *J. chem. Soc.* **1964**, 4234.
 [18] *G. A. Russell & R. D. Stephens*, *J. physic. Chemistry* **70**, 1320 (1966).

12. Herstellung von 3-Oxo-17 β -hydroxy-1,19-cyclo-5 α -androstan

Über Steroide, 219. Mitteilung¹⁾

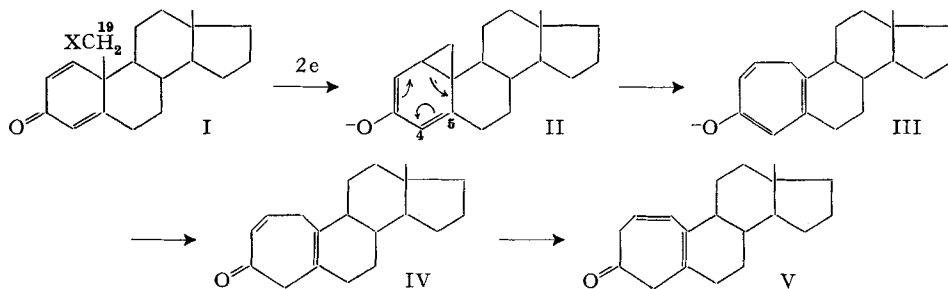
von **P. Wieland** und **G. Anner**

Chemische Forschungslaboratorien des Departementes Pharmazeutika
 der *CIBA Aktiengesellschaft*, Basel, Schweiz

(2. XII. 69)

Summary. Under the influence of radical anions generated from lithium and biphenyl, 3-oxo-17 β -acetoxy-19-mesyloxy- Δ^1 -5 α -androstanone was converted into 3-oxo-17 β -acetoxy-1,19-cyclo-5 α -androstanone.

Unter Anwendung des Prinzips der reduktiven Umpolarisierung der 1,2-Doppelbindung in einem α,β -ungesättigten Keton gelang uns vor kurzem [2] die Überführung



¹⁾ 218. Mitteilung vgl. [1].