

10. ESR.-Untersuchungen an Radikal-Anionen des 1,6-Imino-[10]annulens und seines N-Methyl-Derivats¹⁾

von F. Gerson²⁾, J. Heinzer²⁾ und E. Vogel³⁾

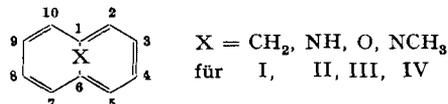
Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel, und

Organisch-chemisches Institut der Universität Köln

(1. XII. 69)

Summary. The ESR.-spectrum of the radical anion of 1,6-imino-[10]annulene (II) has been recorded. Its hyperfine structure reflects the reduced symmetry (C_2) of the molecule, as compared with that (C_{2v}) of 1,6-methano- and 1,6-oxido-[10]annulenes (I and III, resp.). The coupling constants of the ring protons in II^\ominus are intermediate between the corresponding values of I^\ominus and III^\ominus . The ESR.-spectrum of the radical anion of 1,6-methylimino-[10]annulene (IV) has also been obtained, but not analysed in detail. The relative stabilities of the radical anions of the four bridged [10]annulenes are: $\text{I}^\ominus \gg \text{II}^\ominus > \text{III}^\ominus > \text{IV}^\ominus$. The main secondary product identified by ESR.-spectroscopy after the decay of II^\ominus , III^\ominus and IV^\ominus is the naphthalene radical anion. A remarkable exception is IV, when reduced with sodium in 1,2-dimethoxyethane: in this case the ESR.-spectrum of the azulene radical anion is observed.

Vor einigen Jahren berichteten wir über ESR.-Untersuchungen an Radikal-Anionen des 1,6-Methano- und des 1,6-Oxido-[10]annulens (I bzw. III) [1]. In der vorliegenden Arbeit wird das ESR.-Spektrum des Radikal-Anions des 1,6-Imino-[10]annulens (II) [2], eines weiteren Gliedes der Reihe, beschrieben. Ausserdem werden die ESR.-Ergebnisse für das unbeständige Radikal-Anion des 1,6-Methylimino-[10]annulens (IV) [2] mitgeteilt. Die Reduktion von IV führt je nach der Art des verwendeten Alkalimetalls zu verschiedenen Produkten, deren Bildung zum Teil überraschend erscheint.



ESR.-Spektren. – 1,6-Imino-[10]annulen (II). Das Radikal-Anion II^\ominus lässt sich durch Reduktion von II mit Natrium oder Kalium in 1,2-Dimethoxyäthan darstellen. Ein ESR.-Spektrum von II^\ominus , welches bei -80°C aufgenommen wurde, ist in Fig. 1A abgebildet. Die Gliederung des Spektrums in fünf beinahe äquidistante Liniengruppen ist durch zwei Paare äquivalenter Ringprotonen bedingt, welche die Kopplungskonstanten

$$a'_\text{H} = 3,28 \pm 0,03 \quad \text{und} \quad a''_\text{H} = 2,86 \pm 0,03 \text{ Gauss}$$

haben. Die übrigen vier Ringprotonen sind ebenfalls paarweise äquivalent; ihre Kopplungskonstanten betragen:

$$a'''_\text{H} = 0,28 \pm 0,01 \quad \text{und} \quad a''''_\text{H} = 0,14 \pm 0,005 \text{ Gauss.}$$

¹⁾ «[10]Annulen» ersetzt den in der früheren Arbeit [1] verwendeten Namen «Cyclodecapentaen».

²⁾ Universität Basel.

³⁾ Universität Köln.

Das Proton der Imino-Brücke gibt zu einer Aufspaltung

$$a_{\text{H}}^{\text{NH}} = 0,56 \pm 0,02 \text{ Gauss}$$

Anlass. Dagegen wird für ^{14}N , den zweiten magnetischen Kern der Brücke, keine messbare Aufspaltung beobachtet. Anscheinend ist die Kopplungskonstante des ^{14}N -Kernes kleiner als 0,05 Gauss.

Das Fehlen einer ^{14}N -Aufspaltung sowie die Beziehung zwischen den Kopplungskonstanten der Protonen

$$(1/3)(a'_{\text{H}} - a''_{\text{H}}) \approx (1/2)a'''_{\text{H}} \approx a''''_{\text{H}} \approx (1/4)a_{\text{H}}^{\text{NH}}$$

bewirken eine scheinbare Reduktion in der Anzahl der Hyperfeinlinien (erwartet: 486; beobachtet: 67).

Die Gesamtausdehnung des ESR.-Spektrums von II^{\ominus} beträgt 13,8 Gauss. Demgegenüber weist das unaufgelöste Spektrum des Radikal-Anions des 2,5,7,10-Tetra-

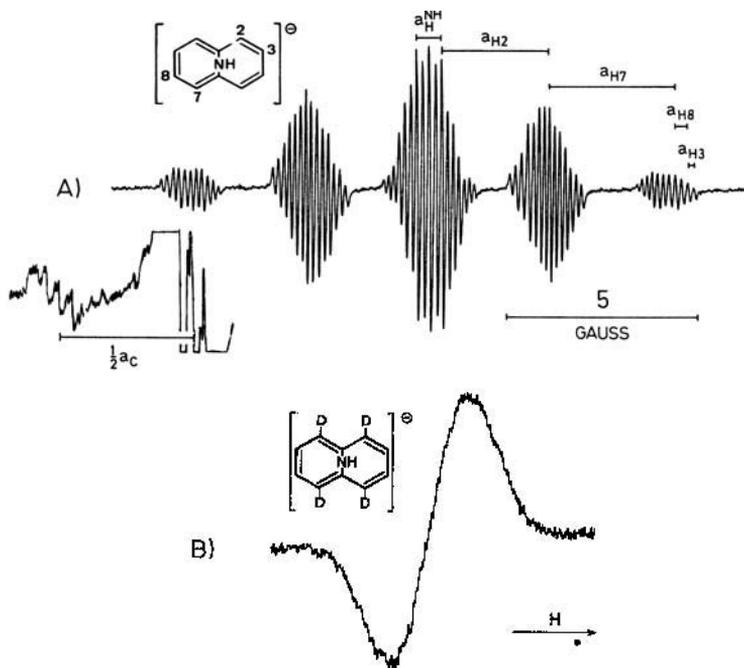


Fig. 1. ESR.-Spektren der Radikal-Anionen des 1,6-Imino-[10]annulens (A) und seines 2,5,7,10-Tetradeutero-Derivats (B)

Lösungsmittel: 1,2-Dimethoxyäthan; Gegenion: K^{\oplus} ; Aufnahmetemperatur: -80°C

deutero-Derivats von II^4) eine Gesamtausdehnung von nur 5,5 Gauss auf (Fig. 1B). Eine solche Abnahme ist einzig mit der Zuordnung der beiden grossen Kopplungskonstanten a'_{H} und a''_{H} zu zwei Paaren äquivalenter Ringprotonen in den von der Deuterierung betroffenen Stellungen (2, 5, 7 und 10) vereinbar; damit gehören

⁴) Die Tetradeutero-Derivate von II und IV wurden auf analogem Weg dargestellt wie das entsprechende Derivat der Oxido-Verbindung III (vgl. Exper. Teil bei [1]).

a_{H}''' und a_{H}'''' zu zwei Paaren äquivalenter Protonen in den vier restlichen Stellungen des Ringes (3, 4, 8 und 9). Mehrdeutigkeit verbleibt noch in der Zuordnung von a_{H}'' und a_{H}''' einerseits und von a_{H}'''' und a_{H}''''' andererseits zu Protonenpaaren innerhalb der beiden Vierer-Sätze.

Fig. 1A zeigt auch die ^{13}C -Satelliten am Tieffeld-Ende des Spektrums von II^\ominus . Die relative Intensität dieser Satelliten, welche bei höherer Radikal-Konzentration und grösserer Modulationsamplitude aufgenommen wurden, entspricht einem Satz von sechs scheinbar äquivalenten Kohlenstoffzentren. Die Kopplungskonstante des ^{13}C -Kernes, welcher sich in einem dieser Zentren befinden kann, beträgt $7,0 \pm 0,2$ Gauss. Ihre Zuordnung wird weiter unten diskutiert.

1,6-Methylimino-[10]annulen (IV). Ein ESR.-Spektrum des äusserst unbeständigen Radikal-Anions IV^\ominus , welches unmittelbar nach Reduktion von IV mit Kalium in 1,2-Dimethoxyäthan bei -80° aufgenommen wurde, ist in Fig. 2A abgebildet. (Mit Natrium statt Kalium als Reduktionsmittel und reinem 1,2-Dimethoxyäthan als

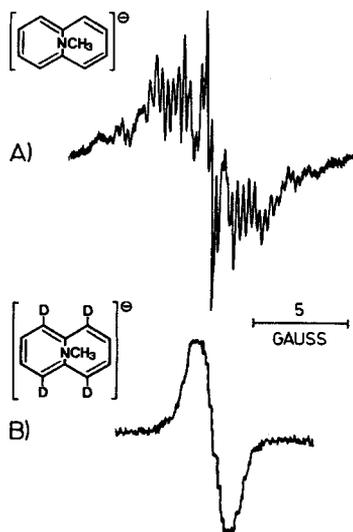


Fig. 2. ESR.-Spektren der Radikal-Anionen des 1,6-Methylimino-[10]annulens (A) und seines 2,5,7,10-Tetradeutero-Derivats (B)

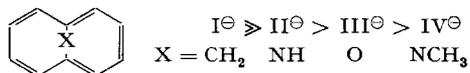
Aufnahmebedingungen wie für die Spektren in Fig. 1

Lösungsmittel konnte dagegen kein ESR.-Spektrum von IV^\ominus beobachtet werden; vgl. «Sekundäre Produkte der Alkalimetall-Reduktion» weiter unten.)

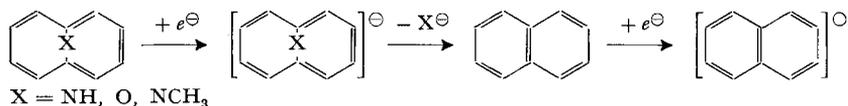
Da die geringe Stabilität von IV^\ominus ein sehr rasches Arbeiten erfordert, liessen sich die Bedingungen für eine genügende Auflösung der komplizierten ESR.-Hyperfeinstruktur nicht erreichen (erwartet: 972 Linien). Die einzige, für diese Hyperfeinstruktur charakteristische Messgrösse, welche hier mit Sicherheit ermittelt wurde, ist die Gesamtaufspaltung des Spektrums. Das gleiche gilt für das strukturlose Signal des Radikal-Anions des 2,5,7,10-Tetradeutero-Derivats von IV, welches in Fig. 2B gezeigt wird. Die Gesamtaufspaltungen der beiden Spektren unterscheiden sich nur wenig von den entsprechenden Grössen in den Spektren der Fig. 1A und 1B. Dieser Befund weist darauf hin, dass für II^\ominus und IV^\ominus die Kopplungskonstanten der Ringprotonen in den Stellungen 2, 5, 7 und 10 sehr ähnlich sind. Ausserdem macht er wahrscheinlich, dass alle übrigen magnetischen Kerne in IV^\ominus , d. h. die Ringprotonen in den Stellungen

3, 4, 8 und 9, sowie der ^{14}N -Kern und die Methylprotonen der NCH_3 -Brücke nur zu geringen Aufspaltungen Anlass geben.

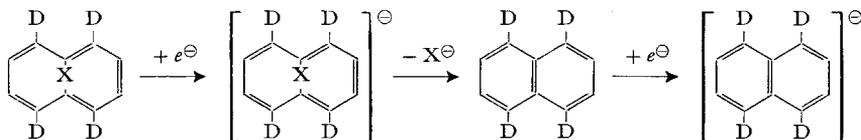
Sekundäre Produkte der Alkalimetall-Reduktion. – Vergleicht man die Beständigkeit der Radikal-Anionen der 1,6-überbrückten [70]Annulene, so ergibt sich die folgende Stabilitätsreihe:



Während I^\ominus bei tiefen Temperaturen beständig ist, zerfallen die Radikal-Anionen der drei hetero-überbrückten Verbindungen bei -80° mit den Halbwertzeiten von ca. 60 (II^\ominus), 15 (III^\ominus) und 2 Min. (IV^\ominus). Bringt man nach dem Verschwinden des ursprünglichen ESR.-Spektrums von II^\ominus , III^\ominus oder IV^\ominus die 1,2-Dimethoxyäthan-Lösung in einen weiteren Kontakt mit Alkalimetall, so erscheint das Spektrum des Naphtalin-Radikal-Anions. Das Reaktionsschema kann somit wie folgt formuliert werden:



Dass unter diesen Bedingungen der Zehnring keine Umlagerungen erleidet, beweisen die Versuche, in denen ausgehend von den 2,5,7,10-Tetradeutero-Derivaten von II, III oder IV das Radikal-Anion des 1,4,5,8-Tetradeuteronaphtalins erhalten wurde (vgl. Fig. 11 in [1]).



Ein abweichendes Verhalten zeigt die Methylimino-Verbindung IV ($\text{X} = \text{NCH}_3$), wenn Natrium statt Kalium als Reduktionsmittel verwendet wird. In diesem Falle lässt sich – wie bereits erwähnt – kein ESR.-Spektrum von IV^\ominus beobachten. Das Spektrum, welches unmittelbar nach Reaktion von IV mit Natrium in 1,2-Dimethoxyäthan bei -80° erhalten wird, ist mit dem des Azulens-Radikal-Anions [3] identisch. Ein solches Spektrum ist in Fig. 3 A abgebildet. Geht man vom 2,5,7,10-Tetradeutero-Derivat von IV aus, so ergibt sich das ESR.-Spektrum eines Gemisches von Radikal-Anionen des 1,4,5,8-Tetradeutero- und des 1,5,8-Trideutero-azulens im Konzentrationsverhältnis von ca. 3:1. Dies ist aus den Fig. 3 B und 3 C ersichtlich, in denen das experimentelle Spektrum mit dem für ein derartiges Gemisch berechneten verglichen wird. Die Edukte und Produkte sind in den Schemata auf S. 100 angeführt, ohne dass über den Reaktionsweg eine Aussage gemacht wurde.

Diese Schemata entsprechen ganz der Erwartung, wonach formal ein H-(D-)Atom im Zehnring des Annulens von der Stellung 5 nach 6 wandern muss, wenn die NCH_3 -Brücke abgespalten und eine C1-C5-Querbindung ausgebildet wird. Nur in einem von vier Fällen scheint eine Abspaltung dieses Atoms stattzufinden, wobei es durch ein anderes, vermutlich aus dem Lösungsmittel stammendes H-Atom, ersetzt wird.

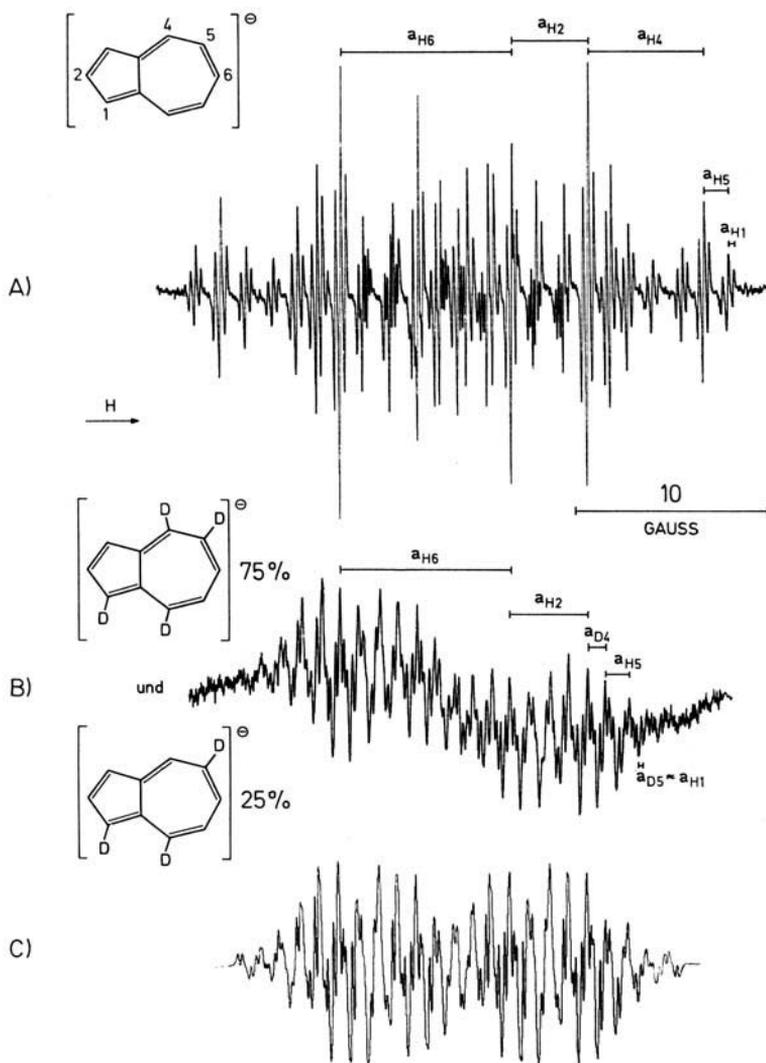
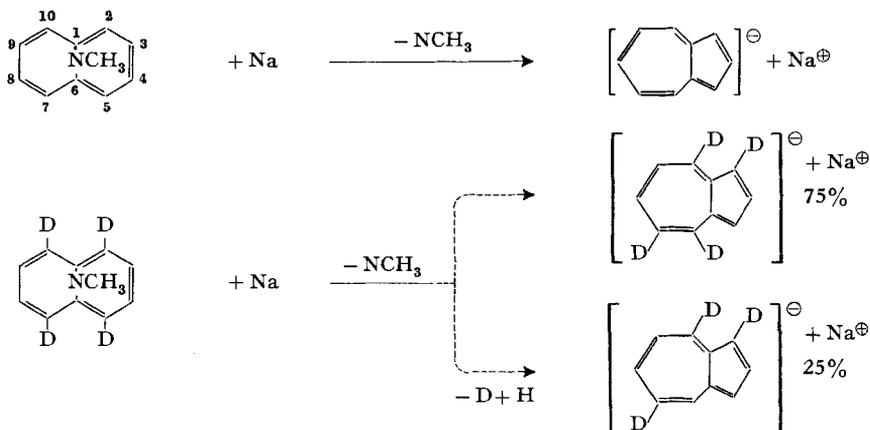


Fig. 3. – A) ESR.-Spektrum des Azulen-Radikal-Anions, erhalten aus 1,6-Methylimino[10]annulen
Lösungsmittel: 1,2-Dimethoxyäthan; Gegenion: Na^{\oplus} ; Aufnahmetemperatur: -80°C

B) ESR.-Spektrum eines Gemisches von Radikal-Anionen deuterierter Azulen-Derivate, erhalten aus
2,5,7,10-Tetradeutero-1,6-Methylimino-[10]annulen
Aufnahmebedingungen wie für A

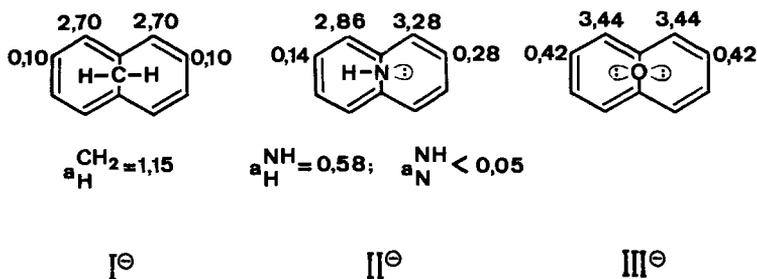
C) Simuliertes Spektrum für ein Gemisch von Radikal-Anionen des 1,4,5,8-Tetradeutero- und des
1,5,8-Trideutero-azulens im Konzentrationsverhältnis 3:1

Lorentz'sche Kurvenform. Verwendete Kopplungskonstanten: $a_{\text{H}2} = 3,98$; $a_{\text{H}3} = 0,28$; $a_{\text{H}4} = 6,22$; $a_{\text{H}6} = 8,87$; $a_{\text{H}7} = 1,27$; $a_{\text{D}1} = 0,04$; $a_{\text{D}4} = 0,95$ und $a_{\text{D}5} = 0,19$ Gauss.



Bemerkenswert ist der Effekt, welcher durch die Zugabe einiger Tropfen von Hexamethylphosphoramid zum Reaktionsgemisch von IV mit Natrium in 1,2-Dimethoxyäthan erzielt wird. Man erhält nun das ESR.-Spektrum eines Gemisches von den Radikal-Anionen der Methylimino-Verbindung IV und des Azulens in vergleichbaren Konzentrationen. Da das Azulen-Radikal-Anion, im Gegensatz zu IV^\ominus , bei -80° beständig ist, bleibt nach wenigen Minuten nur das ESR.-Spektrum des ersteren erhalten. Nochmaliger Kontakt der Lösung mit Natrium führt auch hier zum Naphthalin-Radikal-Anion, dessen ESR.-Spektrum das des Azulens-Radikal-Anions überdeckt.

Diskussion der Resultate. – *ESR.-Kopplungskonstanten.* Der experimentelle Befund, dass die Ringprotonen im Radikal-Anion II^\ominus des 1,6-Imino-[10]annulens nur paarweise äquivalent sind, zeigt, dass die Symmetrie von II^\ominus tiefer ist als die der Radikal-Anionen I^\ominus und III^\ominus des 1,6-Methano- bzw. -Oxido-[10]annulens, in deren Spektren zwei Sätze von vier äquivalenten Ringprotonen zu Aufspaltungen Anlass geben [1]. Die Reduktion der Symmetrie von C_{2v} (I^\ominus und III^\ominus) auf C_s (II^\ominus) ist zweifellos durch die Struktur der Imino-Brücke bedingt: der (N-H)-Bindung auf der einen Seite der Brücke entspricht das einsame Elektronenpaar des Stickstoffs auf der anderen Seite. Eine solche «Asymmetrie» der Imino-Brücke ist aus den untenstehenden Schemata ersichtlich, in welche die Kopplungskonstanten der Ringprotonen für die drei Radikal-Anionen, I^\ominus , II^\ominus und III^\ominus , eingetragen sind. Die Zuordnung, welche in



Kopplungskonstanten in Gauss

diesen Schemata für die Kopplungskonstanten a'_H , a''_H , a'''_H und a''''_H der Protonenpaare in II^\ominus vorgeschlagen wird, erlaubt, die experimentellen Daten von II^\ominus zwanglos in die für I^\ominus und III^\ominus gemessenen einzureihen.

Alle obigen Messwerte, welche für eine Aufnahmetemperatur von -80°C gelten, sind, insbesondere im Falle von I^\ominus und II^\ominus , stark temperaturabhängig. Diese Abhängigkeit soll der Gegenstand einer späteren Veröffentlichung sein [4].

Die ähnlichen Beträge der Kopplungskonstanten der Ringprotonen in I^\ominus , II^\ominus und III^\ominus weisen darauf hin, dass das ungepaarte Elektron in den drei Radikal-Anionen ein π -Orbital gleicher Symmetrie besetzt. Wie bereits für I^\ominus und III^\ominus gezeigt wurde [1], lässt sich dieses Orbital im einfachsten Modell mit

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

dem antisymmetrischen, untersten antibindenden Orbital des zehngliedrigen π -Elektronen-Perimeters identifizieren. Dies bedeutet, dass ψ_{a-} ein tieferes Energieniveau in I, II und III zukommt als

$$\psi_{a+} = 0,447(\phi_1 - \phi_6) - 0,138(\phi_2 - \phi_5 - \phi_7 + \phi_{10}) - 0,263(\phi_3 - \phi_4 - \phi_8 + \phi_9),$$

dem zugehörigen symmetrischen Orbital. (ψ_{a+} und ψ_{a-} sind im ungestörten Perimeter entartet. ψ_{a+} ist symmetrisch, und ψ_{a-} antisymmetrisch bezüglich einer senkrechten Spiegelebene durch die Brückenkopf-Zentren 1 und 6).

Da ψ_{a-} mit dem untersten antibindenden Orbital des Naphtalins identisch ist, scheint es sinnvoll, die Kopplungskonstanten der Ringprotonen in I^\ominus , II^\ominus und III^\ominus mit den entsprechenden Werten des Naphtalin-Radikal-Anions zu vergleichen.



Diese Kopplungskonstanten sind für I^\ominus , II^\ominus und III^\ominus betragsmässig um 1,5 bis 2 Gauss kleiner als für das Naphtalin-Radikal-Anion. Der Unterschied wurde auf die Nicht-Koplanarität des zehngliedrigen Perimeters zurückgeführt [1], wodurch das π -Elektronensystem und die (C-H)-Bindungen des Ringes nicht mehr orthogonal sind. Ein direkter Übergang von positiver Spinpopulation aus den $2p_z$ -AO's der π -Elektronenzentren in die $1s$ -AO's der Wasserstoffatome des Ringes ist daher möglich. Er kompensiert zum Teil die negative Spinpopulation, welche durch einen indirekten Mechanismus in den $1s$ -AO's zustandekommt (Spinpolarisation) und die für die Kopplungskonstanten der Ringprotonen in planaren aromatischen Radikalen allein verantwortlich ist. Für eine mehr detaillierte Diskussion der Auswirkung von Nicht-Koplanarität auf die Kopplungskonstanten der Ringprotonen in den Radikal-Anionen überbrückter Annulene sei hier auf andere Arbeiten [1] [4] [5] verwiesen. An dieser Stelle soll lediglich die Zunahme der Kopplungskonstanten in der Reihenfolge $\text{I}^\ominus < \text{II}^\ominus < \text{III}^\ominus$ erwähnt werden, was am deutlichsten in den über alle Ringprotonen summierten Beträgen zum Ausdruck kommt: I^\ominus : 11,2; II^\ominus : 13,1 und III^\ominus : 15,4 Gauss. (Zum Vergleich der entsprechende Wert des Naphtalin-Radikal-Anions: 27,1 Gauss.) Eine solche Zunahme könnte eine Verflachung des Zehnrings in obiger Reihenfolge bedeuten.

Die Kenntnis der ^{13}C -Kopplungskonstanten für das Naphtalin-Radikal-Anion ermöglicht die Zuordnung des Messwertes von $7,0 \pm 0,2$ Gauss, welcher für einen ^{13}C -Kern in einem von sechs scheinbar äquivalenten Kohlenstoffzentren von II^\ominus gefunden wurde (vgl. S. 97). Die Kopplungskonstanten der ^{13}C -Kerne im Naphtalin-Radikal-Anion sind wie folgt (absolute Beträge) [6]:

$a_{\text{C}1} = 7,3$ und $a_{\text{C}2} = 1,0$ Gauss für je einen ^{13}C -Kern in je einem der vier äquivalenten Zentren 1, 4, 5 und 8 bzw. 2, 3, 6 und 7, sowie $a_{\text{C}9} = 5,6$ Gauss für einen ^{13}C -Kern in einem der zwei äquivalenten Zentren 9 und 10.

Der für II^\ominus gemessene Wert ist beinahe gleich $|a_{\text{C}1}|$; ferner ist er mit $|a_{\text{C}9}|$ vergleichbar, unterscheidet sich aber wesentlich von $|a_{\text{C}2}|$. Demzufolge drängt sich für diesen Messwert eine Zuordnung zu denjenigen sechs Zentren in II^\ominus auf, welche den Zentren 1, 4, 5 und 8 sowie 9 und 10 im Naphtalin-Radikal-Anion entsprechen. Die betreffenden Zentren in II^\ominus sind 2, 5, 7 und 10 sowie 1 und 6. Die Differenz zwischen $|a_{\text{C}9}|$ (5,6 Gauss) und dem Messwert für II^\ominus (7,0 Gauss) kann nach den Näherungsformeln von *Karplus & Fraenkel* [7] durch die verschiedenen Bindungen der betreffenden Zentren plausibel gemacht werden: während im Naphtalin-Radikal-Anion die Zentren 9 und 10 an drei sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome gebunden sind, haben die entsprechenden Brückenkopf-Zentren 1 und 6 in II^\ominus nur zwei solche Atome als Nachbarn.

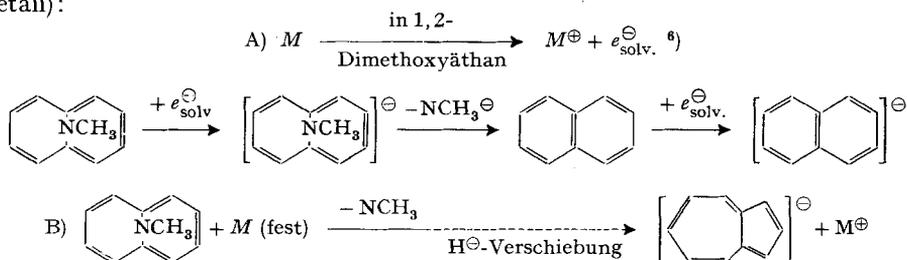
Ein ^{13}C -Kern in einem der vier übrigen Zentren 3, 4, 8 und 9 von II^\ominus dürfte eine betragsmässig kleine, dem $a_{\text{C}2}$ -Wert des Naphtalin-Radikal-Anions vergleichbare Kopplungskonstante haben, so dass die zugehörigen ^{13}C -Satelliten von intensiveren Linien überdeckt werden.

Die Tatsache, dass die ^{13}C -Kopplungskonstanten für II^\ominus und das Naphtalin-Radikal-Anion im grossen und ganzen gut übereinstimmen, steht im krassen Gegensatz zum Ergebnis eines analogen Vergleichs bei den Kopplungskonstanten der Ringprotonen. Wie auch anderswo [5] erwähnt, könnte dies bedeuten, dass in aromatischen Radikalen die Kopplungskonstanten der ^{13}C -Kerne weniger empfindlich auf kleine Abweichungen des π -Elektronensystems von der Koplanarität ansprechen als die der Ringprotonen.

Alkalimetall-Reduktion des 1,6-Methylimino-[10]annulens (IV). Um die Verschiedenheit der paramagnetischen Produkte, welche bei der Reduktion von IV mit verschiedenen Alkalimetallen in 1,2-Dimethoxyäthan beobachtet wurden, zu erklären, ist es von Vorteil, die Löslichkeit von Natrium und Kalium in diesem Lösungsmittel zu vergleichen. Es ist seit mehreren Jahren bekannt, dass sich Kalium bei tiefen Temperaturen ($< -30^\circ\text{C}$) in 1,2-Dimethoxyäthan löst [8], wobei K^\oplus -Ionen und solvatisierte Elektronen entstehen. Solche Lösungen sind tiefblau und geben zu einem ESR.-Signal Anlass [9]. Dagegen geht reines Natrium⁵⁾ in 1,2-Dimethoxyäthan nicht in Lösung. Es kann deshalb vermutet werden, dass die Reduktion von IV mit Kalium in Lösung stattfindet, während die analoge Reaktion mit Natrium an der Metalloberfläche erfolgt. Die letztere Reaktion dürfte Umlagerungen wie 1,2-Hydrid-Ion-Verschiebungen begünstigen, welche zur Bildung des Azulen-Radikal-Anions führen. Die

⁵⁾ In Gegenwart von Kalium gelingt es, auch Natrium in Lösung zu bringen [7].

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.