

PENTAPHENAFULVALEN—ANIONRADIKALE

ERSTE VERTRETER EINER NEUEN RADIKALKLASSE

E. WOISCHNIK

Chemisches Laboratorium der Universität, D-78 Freiburg, Deutschland

und

E. OHMES und K. VOLKAMER

Institut für physikalische Chemie der Universität, D-78 Freiburg, Deutschland

(Received in Germany 17 April 1972; Received in UK for publication 16 May 1972)

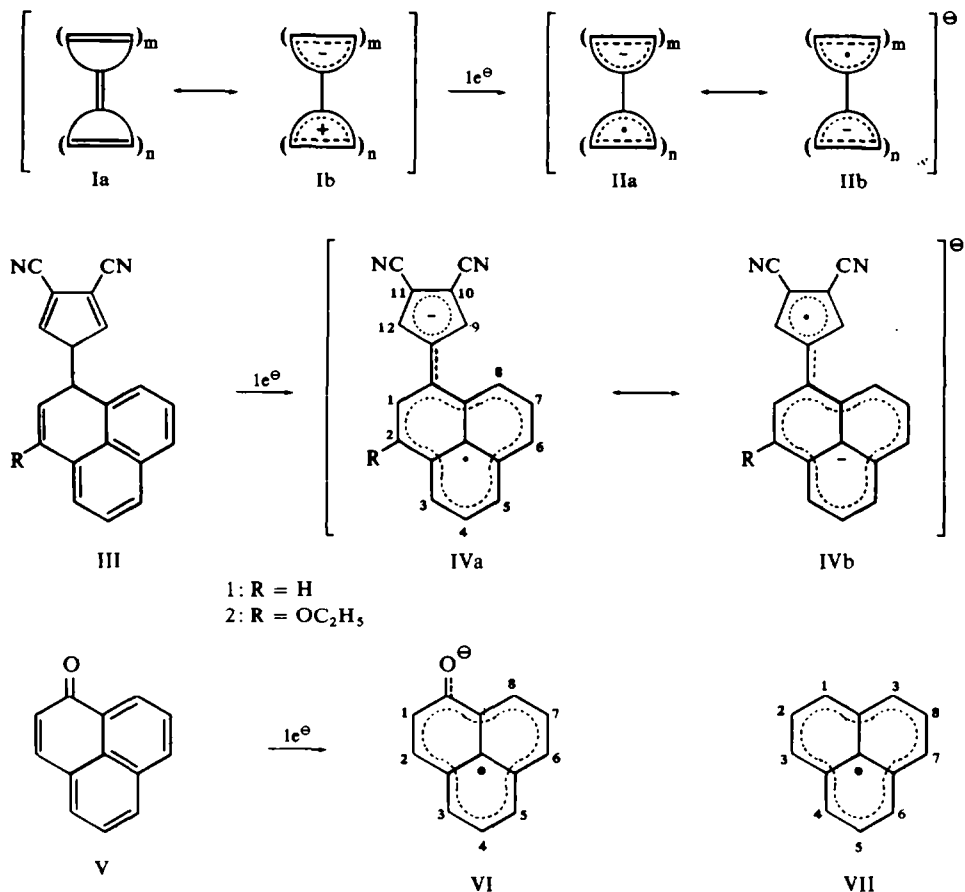
Abstract—The anion radicals of two "mixed" fulvalenes, 10,11-dicyano-pentaphenafulvalene (IV-1) and its 2-ethoxy derivative (IV-2), and of phenalene (VI) have been prepared and their ESR spectra investigated. In the pentaphenafulvalene anion radicals the unpaired spin is essentially localized on the phenalene moiety, the negative charge on the 5-membered ring.

UNTERSUCHUNGEN in der Reihe der "gemischten" Fulvalene I ($m \neq n$) haben gezeigt, dass die Elektronenverteilung in diesen Verbindungen hauptsächlich durch die Polyen-Grenzformel Ia beschrieben werden kann, während der dipolaren Grenzformel Ib nur eine geringe Bedeutung zukommt.^{1*} Erzeugt man aus einem Fulvalen I durch Zugabe eines Elektrons das Fulvalen-Anionradikal II ($m \neq n$), so lassen sich auch hier wieder zwei Grenzstrukturen IIa und IIb formulieren, deren Gewicht sich danach richten wird, welcher Ring das ungepaarte Elektron und welcher die negative Ladung überwiegend aufnimmt. †

Die Gelegenheit, erste Beispiele dieser bisher unbekannt Radikalklasse II ($m \neq n$) zu studieren, gaben uns die 10,11-Dicyan-pentaphenafulvalene III.⁴ Hier sollte nach Zugabe eines Elektrons in den entstehenden Anionradikalen IV der Phenalenteil zwar in gleichem Masse radikalischen oder anionischen Charakter annehmen können, da nach Pettit die π -Elektronendelokalisierungsenergie sowohl für das Phenalenylnradikal wie für das Phenalenylianion jeweils 5.83β beträgt,⁵ die leichte Bildung des Dicyanocyclopentadienylanions jedoch zugunsten der Grenzstruktur IVa den Ausschlag geben (Dicyanocyclopentadien: $pK_a(\text{CH}_2\text{CN}) = 10.17$;⁶ Phenalen: $pK_a \sim 16$ bis 17). Grenzstrukturen mit einem freien Elektron am Stickstoff kommt wahrscheinlich keine grosse Bedeutung zu, da die freie π -Elektronendichte in der CN-Gruppe bei Nitrilen im allgemeinen gering ist.⁸ Man wird demnach im Anionradikal IV für den Phenalenteil Kopplungskonstanten in der gleichen Grössenordnung wie im unsubstituierten Phenalenylnradikal VII ($a_1 = 6.29$ G; $a_2 = 1.805$ G⁹) erwarten.

* In gewissem Sinne eine Ausnahme ist möglicherweise das Calicen (I, $m = 1$, $n = 2$).^{1,2}

† Auch im Falle des aus zwei gleichgrossen Ringen bestehenden Heptafulvalen-Anionradikals (II, $m = n = 3$) ist das ungepaarte Elektron im wesentlichen in einem der Ringe lokalisiert.³



Die dunkelgrünen Radikale IV liessen sich durch Umsetzung der Phenanthrolylene III mit Kalium herstellen. Sie zeigen bei -40° die in Abb. 1 und 2 wiedergegebenen ESR-Spektren. Nach automatischer Registrierung der experimentellen Spektren auf Lochkarten^{10,11} wurden die Unlinearitäten des Magnetfeldsweeps und die Unsymmetrien des Spektrums mit einem FORTRAN-Programm¹⁰ korrigiert. Die Aufklärung der Spektren erfolgte durch Simulation: systematische Variation der Kopplungskonstanten a ergab die Werte a_{beob} , die zu einer bestmöglichen Übereinstimmung zwischen experimentellen und simulierten Spektren führten.*

In Abb. 1 und 2 sind die simulierten ESR-Spektren den experimentellen gegenübergestellt. Tabelle 1 enthält die durch die Simulation für IV-1 und IV-2 gefundenen Kopplungskonstanten a_{beob} . Die Zuordnung stützt sich auf Spindichteberechnungen nach McLachlan,¹² deren Ergebnis ebenfalls in Tabelle 1 enthalten ist (a_{ber}).

Es ist uns weiterhin gelungen, das bereits von Rabold *et al.* registrierte, aber nicht aufgeklärte Spektrum des aus Phenalenon V durch Umsetzung mit Alkalimetall hergestellten Anionradikals VI,¹³ das als Prototyp der Radikale IV angesehen werden kann, zu interpretieren. Abb. 3 zeigt das experimentelle ESR-Spektrum

* Schon eine kleine Variation der Kopplungskonstanten verändert die simulierten Spektren erheblich!

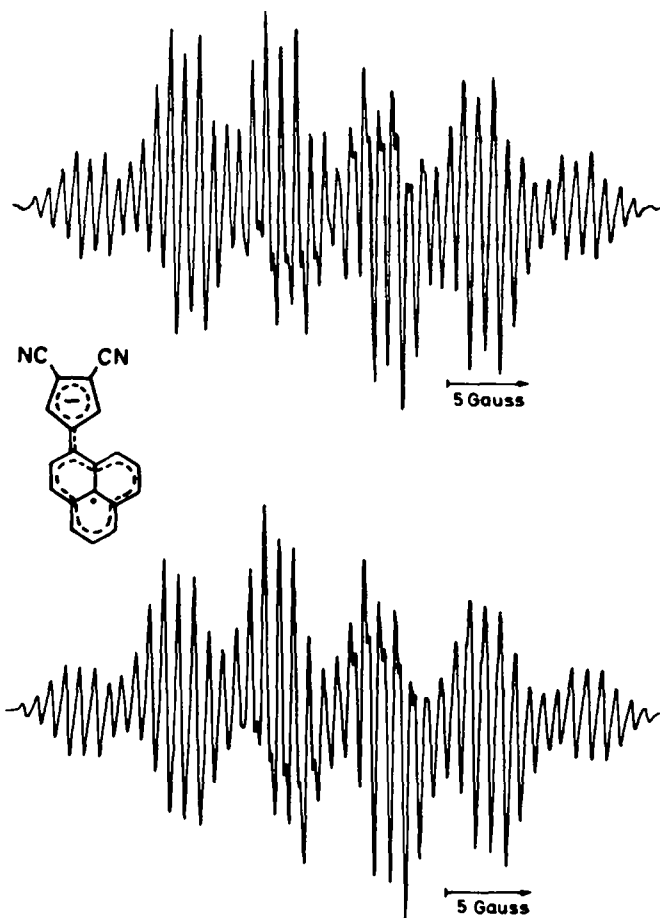


Abb 1. ESR-Spektrum von IV-1. Oben: gemessen; unten: berechnet (Halbwertsbreite 0.35 G. Lorentz-Kurve)

TABELLE I. BEOBACHTETE UND NACH MCLACHLAN BERECHNETE KOPPLUNGSKONSTANTEN DER ANION-RADIKALE IV (IN GAUSS)

Position	5	3	6	8	2	4	7	1	9	12	
$ a_{\text{beob}} $	IV-1	5.97 ₆	5.73 ₆	5.67 ₆	5.61 ₆	5.55 ₆		1.65 ₀		0.82 ₅	
	IV-2	5.94	5.55	5.42	5.29	—		1.60		0.80	
a_{ber} ($Q = 29 \text{ G}$) ($\lambda = 1.1$)	IV-1	5.98	5.90	5.90	5.80	5.80	-1.71	-1.71	-1.60	0.77	0.77

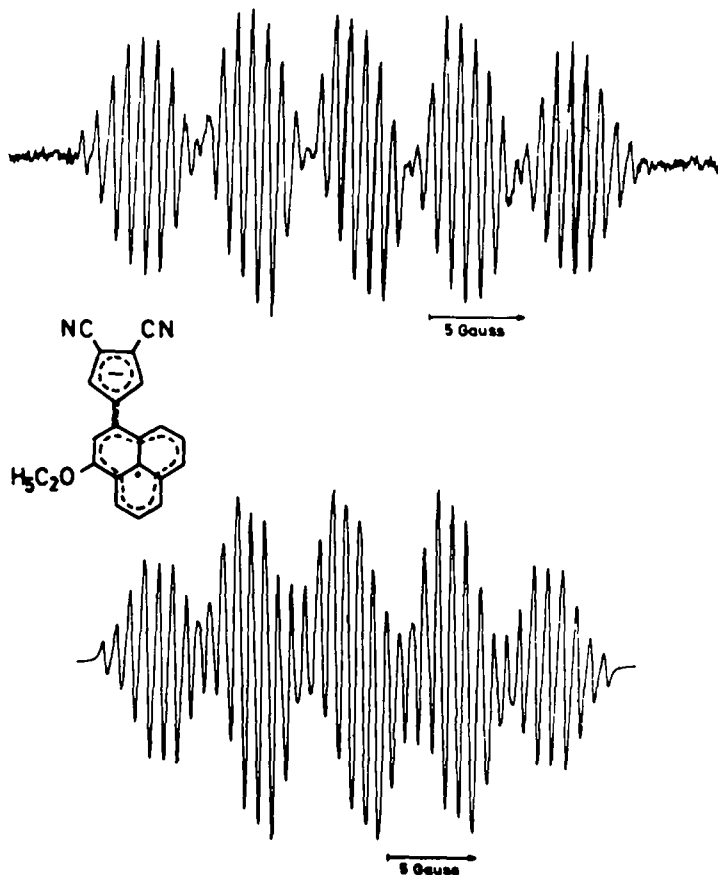


ABB 2. ESR-Spektrum von IV-2. Oben: gemessen; unten: berechnet (Halbwertsbreite 0.45 G, Lorentz-Kurve)

(Gegenion: K^+ , Lösungsmittel: 1,2-Dimethoxyäthan, Temperatur: -40°) und das simulierte ESR-Spektrum von VI. Die durch die Simulation gefundenen Kopplungskonstanten a_{beob} und die nach McLachlan¹² berechneten Kopplungskonstanten a_{ber} sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Aus den Kopplungskonstanten der Pentaphenylfulvalen-Anionradikale IV geht hervor, dass die Spindichteverteilung im Phenalenteil der im unsubstituierten Phenalenylradikal VII ($H^1, H^3, H^4, H^6, H^7, H^9$: $a = 6.29$ G; H^2, H^5, H^8 : $a = 1.805$

TABELLE 2. BEOBACHTETE UND NACH MCLACHLAN BERECHNETE KOPPLUNGSKONSTANTEN DES ANION-RADIKALS IV (IN GAUSS)

Position	5	3	6	8	2	4	7	1
$ a_{\text{beob}} $	5.32	5.19	5.19	4.80	4.33	1.24	1.07	0.07
a_{ber} ($Q = 28$ G) ($\lambda = 1.1$)	5.56	5.17	5.07	4.60	4.31	-1.62	-1.57	0.10

G)⁹ weitgehend entspricht. Die relativ geringe Spindichte im Fünfringteil von IV gibt zu einer Kopplung der Protonen H⁹ und H¹² mit einer Kopplungskonstanten von 0.80 G bzw. 0.82 G Anlass, während eine Aufspaltung der Spektren durch die Stickstoffatome nicht mehr beobachtet werden kann. Die Beeinflussung der benachbarten Phenalenprotonen H¹, H² und H⁸ durch den Fünfring ist wesentlich geringer als durch die Carbonylgruppe im Anionradikal VI.

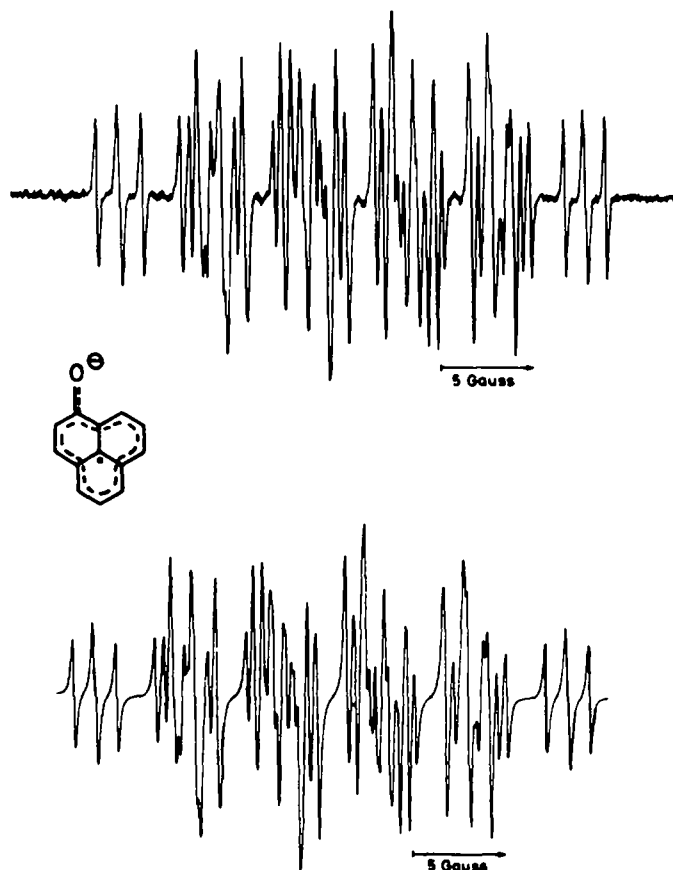


ABB 3. ESR-Spektrum von VI. Oben: gemessen; unten: berechnet (Halbwertsbreite 0.26 G, Lorentz-Kurve)

Diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass die Elektronenverteilung in den Anionradikalen IV, wie erwartet, im wesentlichen durch die Grenzstruktur IVa beschrieben werden kann.*

EXPERIMENTELLER TEIL

Anionradikale aus 2-Äthoxy-10,11-dicyanpentaphenylfulvalen III-2, aus 10,11-Dicyanpentaphenylfulvalen III-1 und aus Phenalenon V.

In einer Hochvakuumlinie wird in einem Glasrohr, das an ein ESR-Messröhrchen angeschmolzen ist, eine Spatelspitze der Phenalenverbindung vorgelegt und über LiAlH₄ getrocknetes 1,2-Dimethoxyäthan

* Berechnungen zeigen, dass die beiden Ringsysteme weitgehend koplanar angeordnet sind.

dazukondensiert. Dann wird in ein zweites Glasrohr, das ebenfalls an das Messröhrchen angeschmolzen ist, 5–10 mg Kalium gegeben und dieses zweimal sublimiert. In dem abgeschlossenen, evakuierten System wird nun die Lösung mit dem Kaliumspiegel zur Reaktion gebracht. Bereits nach einigen Sekunden beginnt der Farbumschlag nach grün, nach etwa 5 min wird die Lösung vom Kalium wieder entfernt. (Wird die Reduktion von III-I länger als 5 min durchgeführt, so entsteht das kirschrote, diamagnetische Dianion.)

Anschließend lässt man die Lösung des Radikalanions zur Aufnahme des ESR-Spektrums in das Messröhrchen einfließen. Die optimale Messtemperatur war in allen Fällen -40° .

Die ESR-Spektren wurden auf einem AEG-X-Band-ESR-Spektrometer mit 20 cm-Magnet und 125 kHz Feldmodulation (Kernresonanz-Magnetfeldmesser; AEG-Temperatureinrichtung) gemessen.

Die numerischen Rechnungen wurden auf der IBM 7040-Anlage des Rechenzentrums der Universität Freiburg durchgeführt.

LITERATUR

- ¹ H. Prinzbach, H. Knöfel und E. Woischnik, *Proceedings of the Third Jerusalem Symposium on Aromaticity, Pseudoaromaticity, Antiaromaticity*, p. 269. Israel Academy of Sciences and Humanities, Jerusalem (1971)
- ² M. J. S. Dewar, *Aromaticity* p. 177 Chem. Soc. Spec. Pub. Nr. 21, London (1970)
- ³ M. D. Sevilla, S. H. Flajser, G. Vincow und H. J. Dauben, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4139 (1969)
- ⁴ ^a H. Prinzbach und E. Woischnik, *Angew. Chem.* **81**, 901 (1969);
^b H. Prinzbach, *Pure Appl. Chem.* **28**, 281 (1971)
- ⁵ R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 1972 (1960)
- ⁶ O. W. Webster, *Ibid.* **88**, 3046 (1966)
- ⁷ D. H. Reid, *Quart. Rev.* **19**, 274 (1965)
- ⁸ K. Scheffler und H. B. Stegmann, *Elektronenspinresonanz* p. 396, Springer-Verlag, Heidelberg (1970)
- ⁹ F. Gerson, *Helv. Chim. Acta* **49**, 1463 (1966)
- ¹⁰ E. Ohmes, Dissertation Freiburg i. Br., (1972)
- ¹¹ E. Ohmes, G. Kothe, A. Naujok und H. Zimmermann, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **75**, 895 (1971)
- ¹² A. D. McLachlan, *Mol. Phys.* **3**, 233 (1960)
- ¹³ G. P. Rabold, K.-H. Bar-Eli, E. Reid und K. Weiss, *J. Chem. Phys.* **42**, 2438 (1965)