

Experimentelle und semi-empirische Protonen-Hyperfein- kopplungen von 1.3-Benzodioxol-Radikal-Kationen und ihre Korrelation mit Reaktivitäten in elektrophilen Substitutionen*

Jörg Fleischhauer, Sun Ma und Wolfgang Schleker

Lehr- und Forschungsgebiet Theoretische Chemie der RWTH Aachen

Klaus Gersonde und Hans Twilfer

Lehr- und Forschungsgebiet Physikalische Chemie der Proteine der RWTH Aachen

Franz Dallacker

Lehr- und Forschungsgebiet Organische Chemie und Abteilung Chemie für Mediziner der RWTH Aachen

Z. Naturforsch. **37a**, 680–687 (1982); eingegangen am 4. Mai 1982

Herrn Professor Dr. Hermann Stetter zu seinem 65. Geburtstag gewidmet

Experimental and Semi-Empirical Proton Hyperfine Splitting Constants of 1.3-Benzodioxole Radical Cations and their Correlation with Reactivities in Electrophilic Substitutions

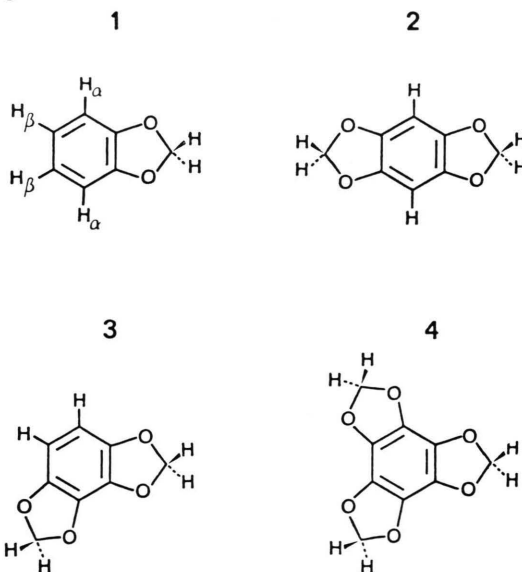
The solution ESR X-band spectra of 1.3-benzodioxole (methylenedioxybenzene) (**1**), benzo[1.2-d:4.5-d']bis[1.3]dioxole (**2**), benzo[1.2-d:3.4-d']bis[1.3]dioxole (**3**) and benzotris[1.3]dioxole (**4**) have been measured at room temperature. Hyperfine splitting constants of the aromatic ring protons of the compounds **1–3** have been determined. They have been correlated with the HOMO orbital densities of the adjacent carbon atoms and exhibit sufficient correspondence with the reactivities of these compounds in electrophilic substitution reactions. The splitting constants of all protons of the compounds **1–4** have been calculated by the INDO and HMO methods and have been compared with the experimental hyperfine values. By perturbation theory applied to the interactions between the π -MO's of benzene and the dioxole fragment one can explain and understand the magnitudes of the experimental hyperfine splitting constants of the hydrogen atoms of these compounds. In particular, the hyperfine values of the methylene protons calculated by the HMO method are in good agreement with the experimental data.

1. Einleitung

Abkömmlinge des 1.3-Benzodioxols (Methylenedioxybenzols) (**1**) sind als sekundäre Metaboliten in der Pflanzenwelt weit verbreitet. Dagegen scheinen das Benzo[1.2-d:4.5-d']bis[1.3]dioxol (**2**) [1], das Benzo[1.2-d:3.4-d']bis[1.3]dioxol (**3**) [2] und das Benzotris[1.3]dioxol (**4**) [3] nur theoretisches Interesse zu beanspruchen. Wenn sie auch bisher noch nicht in natürlichen Materialien aufgefunden wurden, so besitzen doch zumindest **2** und **3** zur Darstellung chinoider Systeme eine praktische Bedeutung.

Von den Verbindungen **1** bis **4** tragen nur **1**, **2** und **3** aromatische Wasserstoff-Atome. Die Verbindung **1** zeigt eine hohe S_E -Reaktivität in der β -Posi-

tion. In hohen Ausbeuten lassen sich z. B. die Mono- und Dibrom- oder die Mono- und Dinitroverbindungen darstellen.



* Auszugsweise vorgetragen auf der Chemiedozententagung in Kaiserslautern am 25. 3. 1982.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Fleischhauer, Lehr- und Forschungsgebiet Theoretische Chemie der RWTH Aachen, Prof.-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen.

0340-4811 / 82 / 0700-0680 \$ 01.30/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



Ein Vergleich von **1** und **3** ergibt, daß **3** eine höhere S_E -Reaktivität besitzt. So läßt sich z. B. nur **3** einer direkten Formylierung nach Vilsmeier unterziehen. Der Aldehyd entsteht dabei in guter Ausbeute [3].

Dagegen ist die S_E -Reaktivität von **2** extrem gering. Hier sind nur direkte Metallierungen z. B. durch Verwendung von Butyllithium möglich. Die Einwirkung von Brom oder Salpetersäure führt unter drastischen Bedingungen zu Molekülveränderungen. Dabei treten in der Regel Ätherspaltungen ein.

Um das unterschiedliche Reaktionsverhalten der Verbindungen **1–3** zu verstehen, wurden die ESR-Spektren ihrer Radikal-Kationen aufgenommen, um aus den Aufspaltungskonstanten der aromatischen Ring-Protonen die π -Homodichten an den betreffenden Zentren zu ermitteln. Diese sind im Rahmen des Grenzorbitalmodells [4, 5] mitbestimmend für die unterschiedliche Reaktivität in einer elektrophilen Substitutionsreaktion.

Wie bereits Dixon und Murphy [6] gefunden haben, sind die Hyperfeinaufspaltungskonstanten der Methylenprotonen bei **1** außergewöhnlich groß. Sie erklären diesen Befund durch einen Hyperkonjugationseffekt. Es interessierte daher, neben **1–3** auch noch die Verbindung **4** zu betrachten, um zu untersuchen, ob man mit diesem Modell auch den beobachteten Gang der Aufspaltungskonstanten der Methylenprotonen von **1–4** verstehen kann.

Weiterhin sollte untersucht werden, inwieweit die Übereinstimmung zwischen experimentellen und semi-empirisch berechneten Aufspaltungskonstanten (INDO, HMO) bei diesen Verbindungen durch die Wahl verschiedener Parametersätze, Auswertungsverfahren (z. B. Annihilierung des Quartettanteils der UHF-Wellenfunktion), sowie Verwendung verschiedener Geometrien optimiert werden kann.

2. ESR-Spektren der Radikal-Kationen der Verbindungen **1–4**

2.1. Methylendioxybenzol (**1**)

Die gefundenen Aufspaltungskonstanten sind etwas kleiner als in [6] beschrieben (s. Abb. 1 und Tabelle 6). Die kleinste Aufspaltung der α -Protonen (0,04 mT [6]) konnte wegen der zu hohen Modulationsamplitude nicht aufgelöst werden. Die relativ große Aufspaltungskonstante $a_{H\beta}$ für das β -Proton (0,481 mT; 0,49 mT [6]) macht die hohe

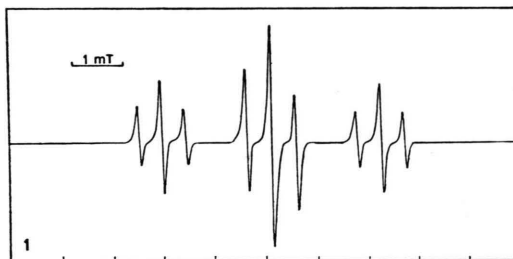


Abb. 1. ESR-Spektrum des Radikal-Kations des Methylendioxybenzols (**1**) (Exp. Bedingungen s. Tab. 4 und 5).

S_E -Reaktivität von **1** verständlich, da wegen der McConnell-Beziehung die π -HOMO-Dichte am C_β dem Wert von $a_{H\beta}$ proportional ist. Auffallend groß ist, wie bereits von Dixon und Murphy gefunden, die Aufspaltungskonstante der Methylenprotonen (2,142 mT; 2,19 mT [6]).

2.2. Benzo[1.2-d:4.5-d']bis[1.3]dioxol (**2**)

Aus der Strukturformel muß man zwei Sätze äquivalenter Protonen erwarten, nämlich die vier Protonen der beiden Dioxol-Gruppen und die zwei identischen Ring-Protonen. Somit sollte das Spektrum fünf Tripletts mit den relativen Intensitäten von 1 : 4 : 6 : 4 : 1 zeigen, was auch gefunden wird (s. Abb. 2 und Tabelle 6). Die extrem geringe S_E -Reaktivität korrespondiert mit einem relativ kleinen Wert für die Aufspaltungskonstante der aromatischen Ring-Protonen (0,102 mT). Auffallend ist weiterhin, daß die Aufspaltungskonstante der Methylenprotonen (1,157 mT) im Vergleich zu **1** fast halbiert ist.

2.3. Benzo[1.2-d:3.4-d']bis[1.3]dioxol (**3**)

Dieses Derivat ist das Isomere der zuvor beschriebenen Verbindung und sollte daher ein ähnliches

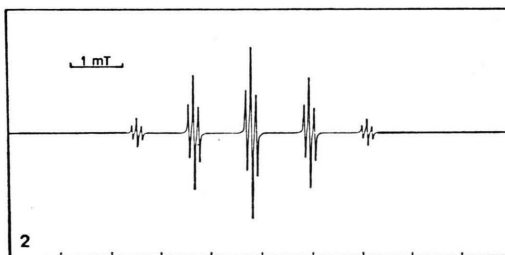


Abb. 2. ESR-Spektrum des Radikal-Kations des Benzo[1.2-d:4.5-d']bis[1.3]dioxols (**2**) (Exp. Bedingungen s. Tab. 4 und 5).

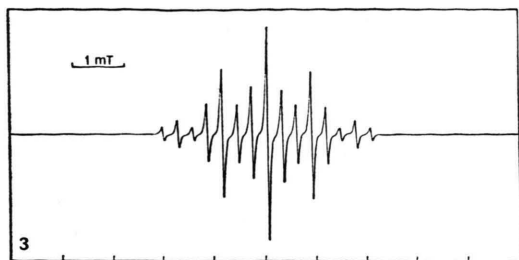


Abb. 3. ESR-Spektrum des Radikal-Kations des Benzo-[1.2-d:3.4-d']bis-[1.3]dioxols (**3**) (Exp. Bedingungen s. Tab. 4 und 5).

ESR-Spektrum zeigen. Wie Abb. 3 zeigt, werden ebenfalls fünf Triplets gefunden, die jedoch wegen der kleineren Aufspaltung der Methylenprotonen (0,891 mT) und der größeren Aufspaltung der Ring-Protonen (0,298 mT) nicht so deutlich separiert sind. Die beobachtete größere S_E -Reaktivität von **3** im Vergleich zu **1** kann hier nicht allein durch die Größe der Aufspaltungskonstanten der Ring-Protonen verstanden werden, da diese bei **3** kleiner (0,298 mT) als bei **1** (0,481 mT) ist. Eine mögliche Erklärung ist jedoch, daß die Energie des π -HOMO's von **3** positiver ($\alpha + 0,594 \beta$) als die von **1** ($\alpha + 0,688 \beta$) ist und damit näher bei der des LUMO's des jeweils angreifenden Elektrophils liegt. Interessant ist weiterhin, daß die Aufspaltungskonstante der Methylenprotonen im Vergleich zu der von **2** noch etwas kleiner ist (s. Tabelle 6).

2.4. Benzotris[1.3]dioxol (**4**)

In Abb. 4 ist das ESR-Spektrum des Benzotris[1.3]dioxols dargestellt. Wegen der sechs identischen Methylenprotonen sind sieben Resonanzlinien zu erwarten. Die Aufspaltungskonstante a_{CH_2} beträgt nur noch 0,544 mT.

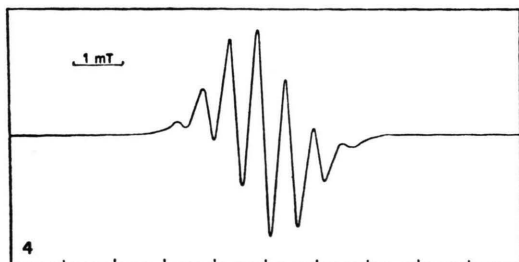


Abb. 4. ESR-Spektrum des Radikal-Kations des Benzotris[1.3]dioxols (**4**) (Exp. Bedingungen s. Tab. 4 und 5).

3. Berechnung der Aufspaltungskonstanten der Verbindungen 1–4 mit semi-empirischen Methoden

3.1. INDO-Methode

Die Geometrie des Methylendioxybenzols **1** wurde aus Standardwerten mit teilweiser Optimierung des Dioxol-Rings erzeugt [7] und dann für die Moleküle **2–4** entsprechend weiterverwendet.

Für die Rechnungen wurden sowohl die Slater-Condon-Parameter von Pople [8] als auch die von Kaufman [9] benutzt. Die Aufspaltungskonstanten wurden aus den Spin-Dichten an den H-Atomen mit den in der Arbeit von Tino und Klimo [10] angegebenen Proportionalitätskonstanten K für die verschiedenen Parametersätze ermittelt.

Wie man Tab. 1 entnimmt, liegt der mit diesen UHF-Wellenfunktionen errechnete Erwartungswert von \hat{S}^2 deutlich oberhalb von 0,75. Der Quartettanteil wurde daher nach Amos und Snyder [11] herausprojiziert. In Tab. 1 sind die resultierenden Aufspaltungskonstanten vor und nach der Quartett-Annihilierung angegeben.

Tab. 1. Theoretische Hyperfeinaufspaltungen in mT, berechnet mit Hilfe der INDO-Methode, und Erwartungswerte von \hat{S}^2 .

Me-thode	1	2	3	4	exp.
Verbindung 1					
$\langle \hat{S}^2 \rangle$	0,7790	0,7504	0,7827	0,7506	
a_{CH_2}	2,1560	2,1122	2,0256	2,2761	2,142
a_{H_α}	0,0618	0,0290	0,1165	0,0613	0,0
a_{H_β}	-0,2358	-0,1016	-0,3545	-0,1763	(-) 0,481
Verbindung 2					
$\langle \hat{S}^2 \rangle$	0,7928	0,7510	0,8003	0,7514	
a_{CH_2}	0,5109	0,5662	0,4963	0,6208	1,157
a_{H}	0,2021	0,0871	0,3545	0,1763	0,102
Verbindung 3					
$\langle \hat{S}^2 \rangle$	0,7847	0,7501	0,7884	0,7502	
a_{CH_2}	0,5109	0,5589	0,4861	0,6131	0,891
a_{H}	-0,1460	-0,0653	-0,2026	-0,0996	(-) 0,298
Verbindung 4					
$\langle \hat{S}^2 \rangle$	0,7870	0,7503	0,7920	0,7505	
a_{CH_2}	0,2564	0,3097	0,2414	0,3398	0,544
K/mT	56,147	72,585	50,639	76,638	

Methoden: 1: nach Pople, ohne Annihilierung; 2: nach Pople, mit Annihilierung; 3: nach Kaufman, ohne Annihilierung; 4: nach Kaufman, mit Annihilierung.

Die quantitative Übereinstimmung der berechneten und experimentellen Aufspaltungskonstanten ist recht unbefriedigend. Die Annihilierung bringt keine Verbesserung [12]. Der beobachtete Gang der experimentell ermittelten Aufspaltungskonstanten der Methylenprotonen wird von den Methoden 2–4 richtig wiedergegeben, aber die quantitative Übereinstimmung ist nur im Fall von Verbindung **1** befriedigend. Der experimentelle Gang bezüglich der Hyperfeinaufspaltung für die aromatischen Protonen wird nicht durch die Theorie bestätigt. Nur im Fall von Verbindung **1** wird deutlich, daß der Betrag von a_{H_x} kleiner als der von a_{H_β} ist.

3.2. Abhängigkeit der berechneten Aufspaltungskonstanten von der Geometrie

Am Beispiel des Methylendioxybenzols **1** wurde der Einfluß der benutzten Geometrie auf die berechneten Spin-Dichten untersucht. Das neutrale Molekül (**1a**) und das Radikal-Kation (**1b**) wurden mit der MINDO/3-Methode [13] optimiert, wobei alle Bindungsabstände, -winkel und Diederwinkel frei variabel waren. Nur der Benzolring wurde als planar festgesetzt. Die so ermittelten Konformationen waren die Grundlage erneuter INDO-Berechnungen, deren Ergebnisse in Tab. 2 aufgelistet sind.

Wie die Ergebnisse zeigen, erhält man eine etwas bessere Übereinstimmung, wenn den Rechnungen die Geometrie des Radikal-Kations zugrunde gelegt wird, wobei aber auch hier eine Annihilierung keine

Tab. 2. Theoretische Hyperfeinaufspaltungen in mT, berechnet für verschiedene Molekülgeometrien des Methylendioxybenzols mit Hilfe der INDO-Methode.

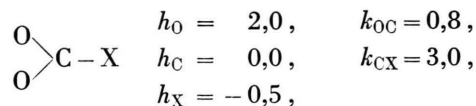
Methoden ^a	1	2	3	4	exp.
Verbindung 1 (Standardgeometrie)					
a_{CH_2}	2,156	2,112	2,026	2,276	2,142
a_{H_x}	0,062	0,029	0,117	0,061	0,0
a_{H_β}	-0,236	-0,102	-0,355	-0,176	(-) 0,481
Verbindung 1a (Optimierte Geometrie des Neutral-Moleküls)					
a_{CH_2}	3,313	3,157	3,094	3,338	2,142
a_{H_x}	0,067	0,029	0,127	0,061	0,0
a_{H_β}	-0,253	-0,109	-0,385	-0,192	(-) 0,481
Verbindung 1b (Optimierte Geometrie des Radikal-Kations)					
a_{CH_2}	2,055	1,960	1,937	2,115	2,142
a_{H_x}	0,098	0,040	0,175	0,088	0,0
a_{H_β}	-0,303	-0,131	-0,461	-0,234	(-) 0,481

^a Die Zuordnung der Methoden ist in Tab. 1 beschrieben.

Verbesserung bringt. Die optimierte Geometrie des neutralen Moleküls verschlechtert die Ergebnisse.

3.3. HMO-Methode

Mit den von Streitwieser [14] angegebenen Hückel-Parametern für das Dioxol-Fragment



erhielten wir die in Tab. 3 angegebenen Energien der π -HOMO's und die Spin-Dichte ρ der Radikal-Kationen. Die Spin-Dichten wurden für die Verbindungen **1–3**, bei denen das Energieniveau des HOMO's im Gegensatz zu **4** nicht entartet ist, zusätzlich nach der Methode von McLachlan [15] berechnet (s. Tab. 3)

$$\rho'_i = \rho_i + \lambda \beta \sum_j (\pi_{ij} c_{\text{HOMO},j}^2) \quad (\lambda = 1, 2).$$

π_{ij} ist die Atom-Atom-Polarisierbarkeit zwischen dem i -ten und j -ten Atom (Einheit β^{-1}).

In Tab. 3 sind weiterhin die aus diesen Spin-Dichten über die McConnell-Beziehung [16]

$$a_i = Q \rho_i \quad (Q = -2,3 \text{ mT}) \quad (1)$$

berechneten Aufspaltungskonstanten der aromatischen Ring-Protonen angegeben.

Die Konstante k in der Beziehung

$$a_{CH_2} = 0,5 k \rho_X \quad (2)$$

für die Aufspaltungskonstante der Methylenprotonen wurde aus dem experimentellen a_{CH_2} von **1** (2,142 mT) und der Hückel-Spin-Dichte am Pseudoatom X zu 115,85 mT bzw. aus der entsprechenden McLachlan-Spin-Dichte zu 164,26 mT bestimmt. Die mit diesen Konstanten für **2, 3** und **4** erhaltenen Werte sind ebenfalls in Tab. 3 angegeben.

Wie man Tab. 3 entnimmt, werden sowohl die einfachen Hückel- als auch die nach McLachlan berechneten Spin-Dichten der Verbindungen **1–4** am Pseudoatom X in Übereinstimmung mit dem Experiment immer kleiner.

Die qualitative Diskussion der Spin-Dichten ist sehr einfach (s. Abbildung 5). Wegen der Nähe der Energieniveaus der π -HOMO's des Benzols (ψ_{+1} und ψ_{-1} ; $E = \alpha + \beta$) und der Dioxol-Gruppierung (φ_{HOMO} ; $E = \alpha + 1,55 \beta$) bestimmen diese MO's im wesentlichen die Gestalt der HOMO's von **1–4** und damit dann auch die Spin-Dichten der Radikal-Kationen.

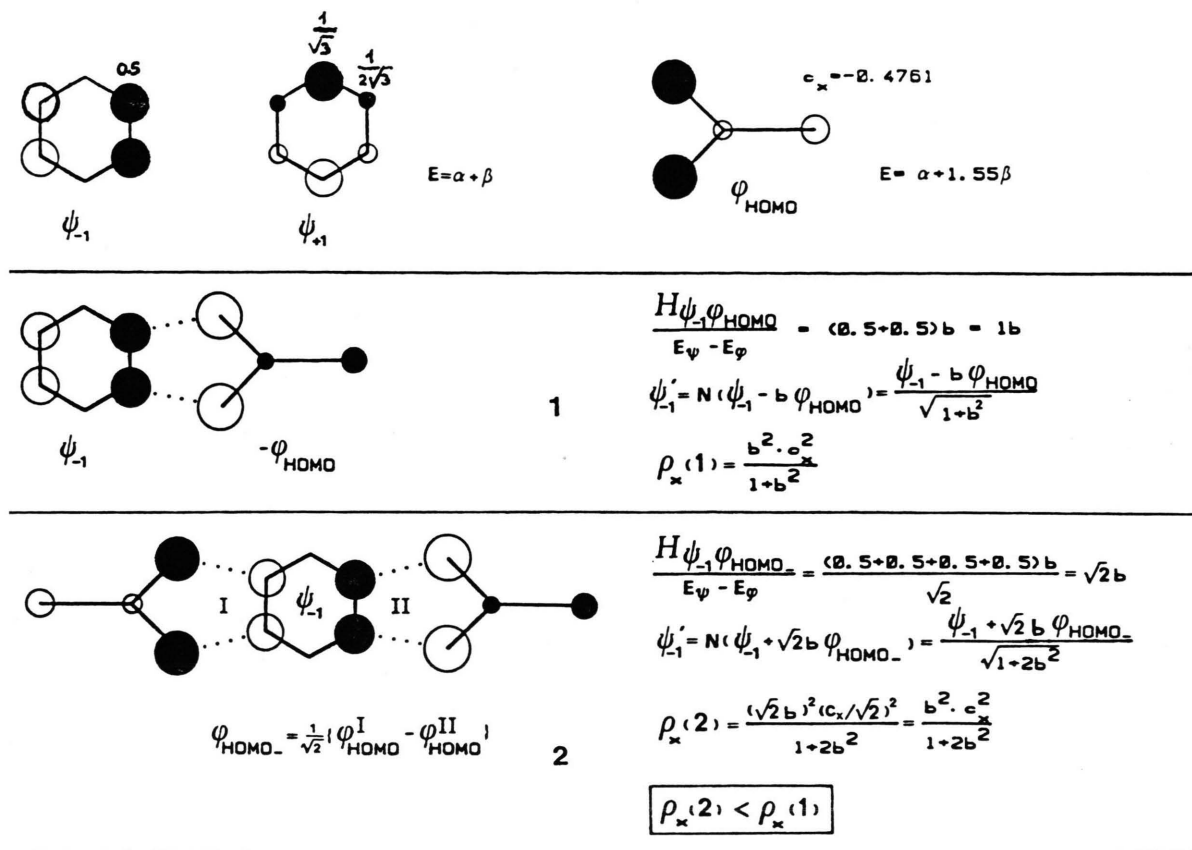


Abb. 5a.

Abb. 5. Wechselwirkungen zwischen den π -HOMO's des Benzols und des Dioxol-Fragmentes zur qualitativen Erklärung der relativen Größen der Aufspaltungs konstanten der Protonen von 1–4.

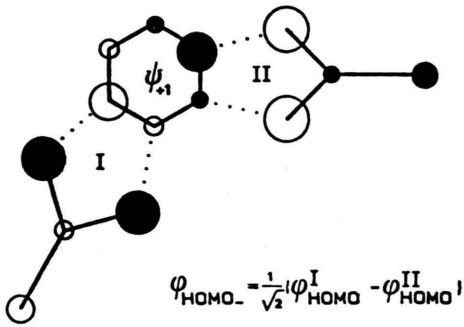
Verbindung und Energie des HOMO's	Spin-Dichten			Aufspaltungs konstanten			exp. ^c
	ρ	(1)	(2)		(1)	(2)	
1	ρ_x	0,014	-0,041	a_{H_α}	-0,032 ^a	0,094 ^a	0,040
$E = \alpha + 0,688 \beta$	ρ_β	0,144	0,187	a_{H_β}	-0,332 ^a	-0,429 ^a	(-) 0,481
	$0,5 \rho_X$	0,018	0,013	a_{CH_2}	2,142 ^b	2,142 ^b	2,142
2	ρ	0,0	-0,062	a_{H}	0,0 ^a	0,143 ^a	0,102
$E = \alpha + 0,518 \beta$	$0,5 \rho_X$	0,010	0,008	a_{CH_2}	1,181 ^b	1,309 ^b	1,157
	ρ	0,090	0,087	a_{H}	-0,207 ^a	-0,200 ^a	(-) 0,298
$E = \alpha + 0,594 \beta$	$0,5 \rho_X$	0,008	0,006	a_{CH_2}	0,979 ^b	1,013 ^b	0,891
	4						
$E = \alpha + 0,527 \beta$	$0,5 \rho_X$	0,005	—	a_{CH_2}	0,607 ^b	—	0,54 ₄

Tab. 3. HMO-Spin-Dichten ρ und Aufspaltungs konstanten a in mT.

(1) Einfache Hückel-Rechnung.

(2) Hückel-Rechnung mit Korrektur nach McLachlan.

^a berechnet mit Gleichung (1);^b berechnet mit Gleichung (2).^c Vorzeichen nach INDO-Rechnungen (s. Tabelle 1).



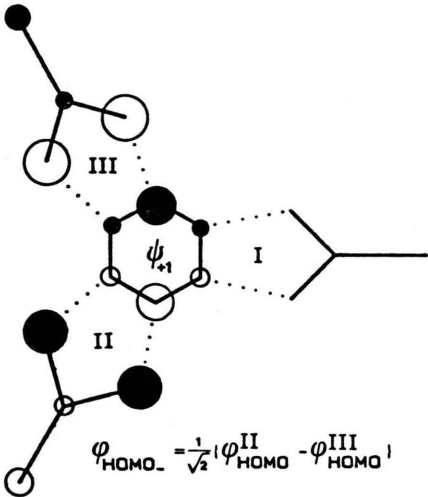
3

$$\frac{H\psi_{-1}\varphi_{\text{HOMO}_-}}{E_{\psi} - E_{\varphi}} = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{(1+0.5+1+0.5)b}{\sqrt{2}} = \sqrt{\frac{3}{2}}b$$

$$\psi_{-1}' = N(\psi_{-1} + \sqrt{\frac{3}{2}}b\varphi_{\text{HOMO}_-}) = \frac{\psi_{-1} + \sqrt{\frac{3}{2}}b\varphi_{\text{HOMO}_-}}{\sqrt{1+\frac{3}{2}b^2}}$$

$$\rho_x(3) = \frac{(\sqrt{3/2}b)^2 (c_x/\sqrt{2})^2}{1+\frac{3}{2}b^2} = \frac{3}{4} \frac{b^2 \cdot c_x^2}{1+\frac{3}{2}b^2}$$

$\rho_x(3) < \rho_x(2)$

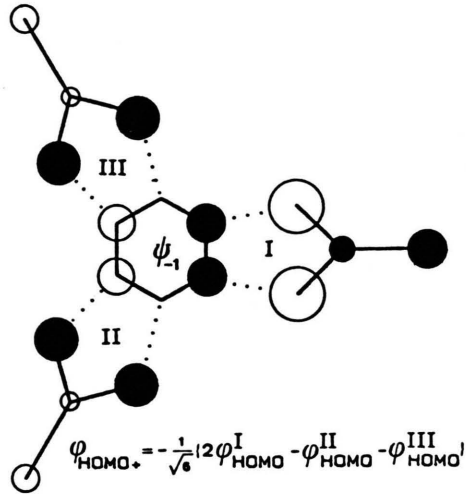


4

$$\frac{H\psi_{-1}\varphi_{\text{HOMO}_-}}{E_{\psi} - E_{\varphi}} = \frac{1}{\sqrt{3}}(1+0.5+1+0.5)b = \sqrt{\frac{3}{2}}b$$

$$\psi_{-1}' = \frac{\psi_{-1} + \sqrt{\frac{3}{2}}b\varphi_{\text{HOMO}_-}}{\sqrt{1+\frac{3}{2}b^2}}$$

$$\rho_x(4) = \frac{1}{3} \frac{2(\sqrt{3/2}b \cdot c_x/\sqrt{2})^2}{1+\frac{3}{2}b^2} = \frac{1}{2} \frac{b^2 \cdot c_x^2}{1+\frac{3}{2}b^2}$$



$$\frac{H\psi_{-1}\varphi_{\text{HOMO}_+}}{E_{\psi} - E_{\varphi}} = \frac{1}{\sqrt{6}}(0.5 \cdot 2 + 0.5 \cdot 1 + 0.5 \cdot 1)b = \sqrt{\frac{3}{2}}b$$

$$\psi_{-1}' = \frac{\psi_{-1} + \sqrt{\frac{3}{2}}b\varphi_{\text{HOMO}_+}}{\sqrt{1+\frac{3}{2}b^2}}$$

$$\rho_x(4) = \frac{1}{3} \frac{(4+1+1)(\sqrt{3/2}b \cdot c_x/\sqrt{6})^2}{1+\frac{3}{2}b^2} = \frac{1}{2} \frac{b^2 \cdot c_x^2}{1+\frac{3}{2}b^2}$$

$\rho_x(4) < \rho_x(3)$

Abb. 5b.

Verbindung 1: Hier kann φ_{HOMO} aus Symmetriegründen nur mit ψ_{-1} wechselwirken. Das erklärt ohne weiteres die geringe Spin-Dichte am C_a im Vergleich zu C_b , da ψ_{-1} am C_a einen Knoten besitzt.

Verbindung 2: Analog wie bei **1** kann die geringe Spin-Dichte am nichtsubstituierten aromatischen C-Atom erklärt werden. Die im Vergleich zu **1** geringere Spin-Dichte ist eine Folge der größeren De-

lokalisierung des ungepaarten Elektrons über das gesamte π -System (der Normierungsfaktor ist kleiner als bei **1**).

Verbindung 3: Die Spin-Dichten an den nichtsubstituierten Ring-C-Atomen sind jeweils etwas kleiner als im Fall von **1**, da hier das HOMO im

wesentlichen durch ψ_{+1} repräsentiert wird. Da das symmetrieadaptierte $\varphi_{\text{HOMO-}}$ der beiden Dioxol-Fragmente etwas geringer mit ψ_{+1} wechselwirkt als es für 2 der Fall ist, erklärt sich auch, daß $\rho_{\text{X}}(\mathbf{3}) < \rho_{\text{X}}(\mathbf{2})$ ist.

Verbindung 4: Hier wird die Entartung von ψ_{+1} und ψ_{-1} nicht aufgehoben. Sowohl ψ_{+1} als auch ψ_{-1} mischen jeweils gleichermaßen mit dem symmetrieadaptierten HOMO $\varphi_{\text{HOMO+}}$ bzw. $\varphi_{\text{HOMO-}}$. Die „Ankopplung“ von $\varphi_{\text{HOMO-}}$ an ψ_{+1} ist im Fall von 4 und 3 identisch. Die geringere Spin-Dichte am Pseudoatom X in 4 verglichen mit 3 ist die Folge davon, daß man in 4 über drei Zentren mitteln muß.

4. Experimenteller Teil

4.1. Herstellung der Reaktionskomponenten

Zur Erzeugung der Radikal-Kationen wurde versucht, die Methylendioxybenzol-Derivate in Schwefelsäure (1N), wie in [6] beschrieben, zu lösen. Da sie in Schwefelsäure aber nicht vollständig löslich sind, wurden die Derivate zunächst in Aceton gelöst und dann die Schwefelsäure unter kräftigem Rühren hineingeleitet. Das Verhältnis Aceton zu Schwefelsäure wurde dabei entsprechend der Löslichkeit der zu untersuchenden Verbindungen variiert. Cer(IV)-sulfat (Merck, Darmstadt) wurde ebenfalls in Schwefelsäure (1N) unter Rühren gelöst. Die Konzentrationen der Reaktionskomponenten sowie die Mischungsverhältnisse (V/V) Aceton : Schwefelsäure sind in Tab. 4 wiedergegeben.

4.2. Erzeugung der Radikal-Kationen

Zur Erzeugung der Radikal-Kationen wurden die oben beschriebenen Reaktionskomponenten in einer Mischzelle aus Quarz mit angeschmolzener Flachküvette (Bruker Analytische Meßtechnik, Karlsruhe)

Tab. 4. Konzentrationen und Mischungsverhältnis (V/V) der Reaktionskomponenten.

Konzentration <i>C</i> in mol/l	Verbindung			
	1	2	3	4
<i>C</i> Derivat	0,01	0,003	0,01	0,002
<i>C</i> Cer(IV)sulfat	0,01	0,005	0,01	0,005
Mischungsverhältnis (V/V)				
Aceton: Schwefelsäure	1:9	1:2	2:5	1:1

schnell gemischt. Dabei oxidierte Cer(IV)sulfat das entsprechende Methylendioxybenzol-Derivat in der Mischkammer zum Radikal-Kation, welches dann beim Durchfließen der Flachküvette ESR-spektroskopisch untersucht wurde.

4.3. Meßbedingungen

Die ESR-Spektren der Radikal-Kationen wurden in 1. Ableitung in einem X-Band-Spektrometer Typ ER 420 (Bruker Analytische Meßtechnik, Karlsruhe) vermessen. Das Magnetfeld wurde mit 100 kHz moduliert und das Detektorsignal im 100 kHz-Kanal verstärkt. Die Mikrowellenleistung wurde so gewählt, daß Sättigungserscheinungen nicht auftraten. Der Flachküvettenenteil der Mischzelle befand sich in einem Hohlraumresonator vom Typ H₁₀₂. Magnetfeldeichmarken wurden mit Hilfe eines Kernresonanzoszillators und einer Kernresonanzsonde, die sich in unmittelbarer Nähe des Resonators befand, erzeugt. Gleichzeitig wurde die Mikrowellenfrequenz mit Hilfe eines Frequenzzählers gemessen. Aufgrund der angewandten Durchflußtechnik [17] waren die Konzentrationen der erzeugten Radikale in der Meßküvette erheblich niedriger als die Anfangskonzentrationen der einzelnen Reaktionskomponenten. Daher mußten bei den Derivaten 1 und 4 höhere Mikrowellenleistungen und Modulationsamplituden benutzt werden, um ein günstiges Signal-Rausch-Verhältnis zu erreichen. Die für die Messungen bei Raumtemperatur verwendeten Parameter sind in Tab. 5 zusammengestellt.

4.4. *g*-Faktoren der Methylendioxybenzol-Derivate

Die *g*-Faktoren der vermessenen Derivate sind in den meisten Fällen gegenüber dem *g*-Faktor des

Tab. 5. Bedingungen für die ESR-Spektroskopie der Radikal-Kationen der Methylendioxybenzol-Derivate bei Raumtemperatur.

Parameter	Verbindung			
	1	2	3	4
Modulationsamplitude in mT	0,05	0,005	0,0032	0,05
Mikrowellenleistung in mW	50	0,4	5	1,5
Verstärkung	1 · 10 ⁶	4 · 10 ⁴	4 · 10 ⁴	3,2 · 10 ⁶
Zeitkonstante in s	1	0,05	0,1	1
Sweepzeit in s	2000	500	500	1000

Tab. 6. ESR-Parameter der Methylendioxybenzol-Derivate.

Derivat	<i>g</i> -Faktor	Hyperfeinaufspaltung in mT ^a		
		a_{CH_2}	a_{H}	
1	2,00395	2,142	0,0 (a_{H_α});	0,481 (a_{H_β})
2	2,00440	1,157	0,102	
3	2,00394	0,891	0,298	
4	2,00393	0,544		

^a Experimentelle Werte für Verbindung 1 nach Lit. [6]:
 $a_{\text{CH}_2} = 2,19$ mT; $a_{\text{H}_\alpha} = 0,04$ mT; $a_{\text{H}_\beta} = 0,49$ mT.

- [1] F. Dallacker, W. Edelmann u. A. Weiner, Liebigs Ann. Chem. **719**, 112 (1968).
 [2] F. Dallacker u. A. Weiner, Liebigs Ann. Chem. **725**, 99 (1969).
 [3] F. Dallacker u. J. Krause, Liebigs Ann. Chem. **1975**, 611.
 [4] G. Klopman, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 223 (1968).
 [5] L. Salem, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 543 (1968); J. Amer. Chem. Soc. **90**, 553 (1968). — K. Fukui, Top. Curr. Chem. **15**, 1 (1970); Acc. Chem. Res. **4**, 57 (1971). — I. Fleming, Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions, John Wiley, London 1976. — J. Fleischhauer, A. N. Asaad, W. Schleker u. H.-D. Scharf, Liebigs Ann. Chem. **1981**, 306.
 [6] W. T. Dixon u. D. Murphy, J. Chem. Soc., Perkin II **1976**, 1823.
 [7] S. Ma, G. Raabe u. J. Fleischhauer, Z. Naturforsch. **36a**, 521 (1981).
 [8] J. A. Pople, D. L. Beveridge u. P. A. Dobosh, J. Chem. Phys. **47**, 2026 (1967); J. Amer. Chem. Soc. **90**, 4201 (1968).

freien Elektrons geringfügig erhöht (s. Tabelle 6). Eine Ausnahme bildet Verbindung 2. Für Methylendioxybenzol wurde derselbe *g*-Faktor ermittelt, der schon in [6] mitgeteilt ist.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie (J.F.) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (K.G.) für die gewährte Unterstützung und dem Rechenzentrum der RWTH Aachen für die Bereitstellung von Rechenzeit.

- [9] J. J. Kaufman, Int. J. Quant. Chem. **6**, 231 (1972).
 [10] J. Tino u. V. Klimo, Chem. Phys. Lett. **25**, 427 (1974).
 [11] A. T. Amos u. L. C. Snyder, J. Chem. Phys. **41**, 1773 (1964). — H. Thiele, Dissertation, RWTH Aachen 1978.
 [12] D. L. Beveridge u. P. A. Dobosh, J. Chem. Phys. **48**, 5532 (1968).
 [13] R. C. Bingham, M. J. S. Dewar u. D. H. Lo, J. Amer. Chem. Soc. **97**, 1285 (1975).
 [14] A. Streitwieser, Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, John Wiley, New York 1961.
 [15] A. D. McLachlan, Mol. Phys. **3**, 233 (1960).
 [16] H. M. McConnell, J. Chem. Phys. **24**, 632 (1956); J. Chem. Phys. **24**, 764 (1956). — H. M. McConnell u. D. B. Chestnut, J. Chem. Phys. **27**, 984 (1957); J. Chem. Phys. **28**, 107 (1958).
 [17] W. T. Dixon u. R. O. C. Norman, J. Chem. Soc. **1964**, 4850.