

weitung der Ring-C—C—C-Winkel an den quartären C-Atomen folgen daraus, daß die Atome C(1) bis C(6) ein fast planares (exakt planar in den Rechnungen) Sechseck bilden, in dem der olefinischen Doppelbindung die lange Kante C(1)...C(6) gegenüberliegt.

Ein Vergleich von Abb. 1 a, b mit Abb. 1 c sowie die Resultate von Kraftfeldrechnungen für (2) mit modifizierten Potentialkonstanten [Erhöhung der Referenzlänge für C(7)—C(8) und C(9)—C(10); Erniedrigung der Rotationsbarriere um die von den Benzolringen ausgehenden CC-Einfachbindungen] weisen auf eine geringe Beeinflussung der Geometrie der olefinischen Doppelbindung durch die ankondensierten Benzolringe hin. Ein deutlicher Einfluß läßt sich im nichtaromatischen Sechsring feststellen, der für (2) etwas flacher berechnet als an den Kristallen von (1) beobachtet wird (Abb. 1 b und 1 c). Die an (1) gemessenen Bindungslängen C(1)—C(2) und C(5)—C(6) übersteigen die entsprechenden für (2) berechneten Werte um 0.03 Å. Zwischen den Benzolringen und den Methylgruppen dürfte es aufgrund weitgehend normaler Abstände nur geringe abstoßende Wechselwirkungen geben.

Ein Zusammenwirken von energetisch günstigen Torsionswinkeländerungen um C—C-Einfachbindungen kann also enorme Änderungen von Bindungswinkeln zur Folge haben. Insbesondere ergibt sich weiter, daß zur Beschreibung von C—C=C-Winkeldehnungen um bis zu dem hohen Betrag von ca. 17° harmonische Deformationspotentiale brauchbar sind. Wir haben Hinweise^[4], daß dies auch für C—C—C-Winkelauflweitungen solchen Umfangs zutrifft. Zu zeigen bleibt, inwieweit sich in solchen Fällen energetische und vibratorische Eigenschaften mit so einfachen Potentialen behandeln lassen.

Eingegangen am 14. Juni 1977 [Z 778]

CAS-Registry-Nummern:
(1): 63527-89-9 / (2): 63527-90-2.

- [1] Siehe z. B. C. Altona, D. H. Faber, *Top. Curr. Chem.* 45, 1 (1974); O. Ermer, *Struct. Bonding* 27, 161 (1976).
[2] O. Ermer, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 3964 (1976).
[3] N. C. Yang, J. Libman, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 1405 (1972). Ich danke Dr. J. Libman, Rehovot, für eine Substanzprobe von (1) und Dr. G. C. Verschoor, Leiden, für die Intensitätsmessungen.
[4] O. Ermer, unveröffentlicht.

Radikal-Kation des [2.2](9,10)Anthracenophans als Modell für die dimeren Radikal-Kationen von Anthracenen^[**]

Von Fabian Gerson, Gerd Kaupp und Hiroaki Ohya-Nishiguchi^[*]

Die Oxidation benzoider Kohlenwasserstoffe kann zu dimeren Radikal-Kationen führen^[1-3], in denen die π -Spinpopulation gleichmäßig zwischen zwei äquivalenten aromatischen Hälften aufgeteilt ist. Der plausibelste Vorschlag für die Struktur solcher paramagnetischer Spezies besteht darin, daß die beiden π -Systeme übereinander in parallelen Ebenen liegen.

[*] Prof. Dr. F. Gerson, Dr. H. Ohya-Nishiguchi
Physikalisch-chemisches Institut der Universität
Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel (Schweiz)

Doz. Dr. G. Kaupp
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstrasse 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2523.76) und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Da kein Einschluß von Molekülen des Lösungsmittels zu erwarten ist, sollte der interplanare Abstand ca. 3 Å betragen.

Passende Modelle für die Dimere sind Cyclophane mit D_{2h} -Symmetrie, unter denen [2.2](9,10)Anthracenophan (1)^[4] besonders geeignet erscheint. (1) enthält nicht nur zwei beinahe parallele Anthracen-Fragmente, die mit einem mittleren Abstand von 3 Å im wesentlichen ekliptisch angeordnet sind^[5], sondern bildet auch leicht das relativ beständige Radikal-Kation (1)^{•+}. Sein ESR-Spektrum und das des Radikal-Anions (1)^{•-} sind in Abbildung 1 reproduziert. Die zugehörigen Kopplungskonstanten der Protonen sowie Vergleichsdaten^[2, 3, 6] sind in Tabelle 1 angegeben. Die Zuordnung der Werte 1.56 und 0.98 G zu den acht äquivalenten Methylenprotonen in (1)^{•+} bzw. in (1)^{•-} beruht auf den Untersuchungen der Radikal-Ionen des an allen aromatischen Positionen deuterierten [2.2](9,10)Anthracenophans (1—d₁₆) (Abb. 2).

Tabelle 1. Kopplungskonstanten der Protonen (G) in den Radikal-Ionen des [2.2](9,10)Anthracenophans (1), des Anthracens (2) und des 9,10-Dimethylanthracens (3), sowie in den dimeren Radikal-Kationen von (2) [(2)₂^{•+}] und (3) [(3)₂^{•+}].

Stellung:	1, 4, 9, 12, 17, 20, 21, 24	2, 3, 10, 11, 18, 19, 22, 23	6, 7, 14, 15	Lit.
(1) ^{•-}	1.26	0.78	1.56 [a]	[7a]
(1) ^{•+}	1.10	0.65	0.98 [a]	
Stellung:	1, 4, 5, 8	2, 3, 6, 7	9, 10	Lit.
(2) ^{•-}	2.74	1.51	5.34	[2]
(2) ^{•+}	3.08	1.38	6.50	[2]
(2) ₂ ^{•+}	1.42	0.71	3.25	[2]
(3) ^{•-}	2.90	1.52	3.88 [b]	[6]
(3) ^{•+}	2.54	1.19	8.00 [b]	[6]
(3) ₂ ^{•+}	1.22	0.66	3.51 [c]	[3]

[a] Acht Methylenprotonen. [b] Sechs Methylprotonen. [c] Zwölf Methylprotonen.

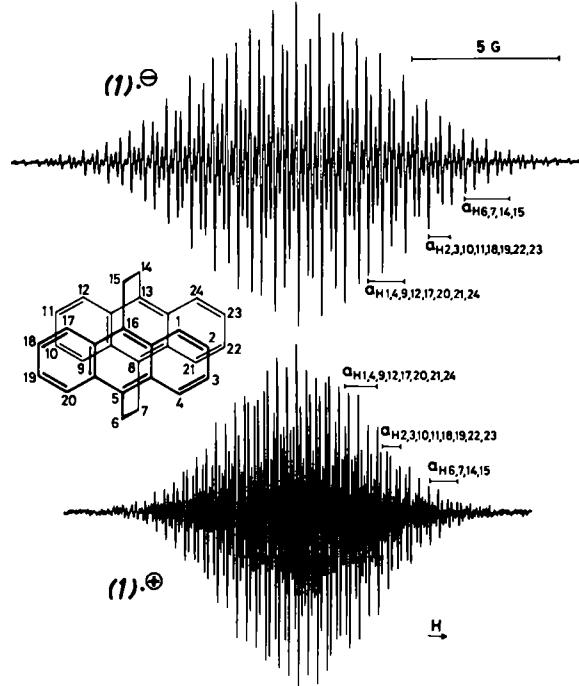


Abb. 1. ESR-Spektren der Radikal-Ionen des [2.2](9,10)Anthracenophans (1). Oben: Anion (1)^{•-}. Lösungsmittel: DME; Gegenion: K⁺; -10°C. Unten: Kation (1)^{•+}. Lösungsmittel: CH₃NO₂/CF₃COOH (ca. 10%)/(CF₃CO)₂O (ca. 5%); Gegenion: CF₃COO^{•-}; +10°C.

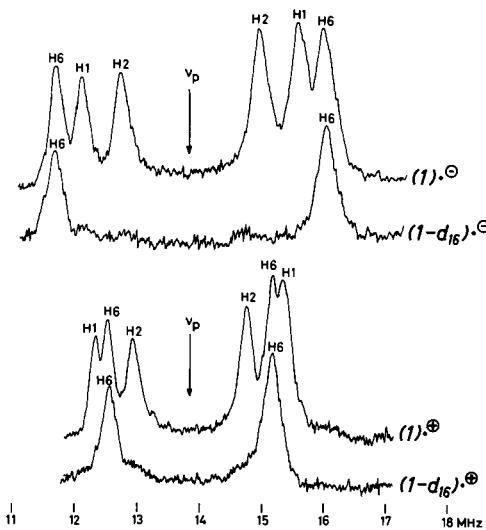
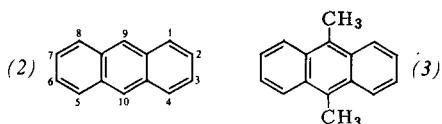


Abb. 2. ENDOR-Spektren der Radikal-Ionen des [2.2](9,10)Anthracenophans (1) und dessen ring-deuterierter Derivats ($1-d_{16}$). Oben: Anionen ($1\cdot^-$) und ($1-d_{16}\cdot^-$). Lösungsmittel: DME; Gegenion: K^+ ; $-80^\circ C$. Unten: Kationen ($1\cdot^+$) und ($1-d_{16}\cdot^+$). Lösungsmittel: CH_2Cl_2/CF_3COOH (ca. 10 %)/(CF_3CO_2O (ca. 5 %); $-90^\circ C$. v_p = Frequenz eines freien Protons.

Der experimentelle Befund, daß die Kopplungskonstanten der Ringprotonen in ($1\cdot^+$), 1.10 und 0.65 G, den entsprechenden Werten von ($2\cdot_2^+$) und insbesondere von ($3\cdot_2^+$) sehr ähnlich sind, weist auf eine fast gleiche π -Spinverteilung hin. Überdies legt das Ergebnis die Aussage nahe, daß sich auch die Strukturen von ($1\cdot^+$) und der zwei dimeren Radikal-Kationen stark



ähneln, denn ausgeprägte Unterschiede in der räumlichen Anordnung der beiden Anthracen- π -Systeme müßten deutlich verschiedene Kopplungskonstanten der Ringprotonen zur Folge haben (vgl. z. B. ^[17]). Die in Tabelle 1 zusammengefaßten Werte liefern somit eine experimentelle Stütze für die Strukturen von ($2\cdot_2^+$) und ($3\cdot_2^+$), in denen sich die beiden aromatischen Fragmente übereinander im Abstand von ca. 3 Å befinden.

Daß die Kopplungskonstanten der Methylenprotonen in ($1\cdot^+$) beträchtlich kleiner sind als in ($1\cdot^-$), dürfte durch unterschiedliche Bevorzugung bestimmter Konformationen bedingt sein.

Experimentelles

[2.2](9,10)Anthracenophan (1) wurde in einem geringfügig modifizierten ^[8] Verfahren nach *Golden* ^[4] dargestellt. Die Synthese von ($1-d_{16}$) ging von Perdeuterioanthracen aus, das nach *Miller* et al. ^[9] in 1,2,3,4,5,6,7,8-Octadeuterio-9,10-bis(chlormethyl)anthracen umgewandelt wurde. Diese Verbindung ergab ($1-d_{16}$) in einer analogen Reaktion wie jene, welche zu (1) führte ^[4, 8].

Das Radikal-Anion ($1\cdot^-$) wurde durch Reduktion von (1) mit Kalium in 1,2-Dimethoxyethan (DME) erzeugt, während sich das Radikal-Kation ($1\cdot^+$) durch Oxidation von (1) in einem Gemisch bildete, welches Dichlormethan oder Nitromethan, Trifluoressigsäure (ca. 10 %) und deren Anhydrid (ca. 5 %) enthielt.

Eingegangen am 4. Juli 1977 [Z 780]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 5672-97-9 / (1)·⁻: 34819-23-3 / ($1-d_{16}\cdot^-$): 63533-44-8 / (1)·⁺: 63569-05-1 / ($1-d_{16}\cdot^+$): 63598-03-8 / (2)·⁺: 34509-92-7 /

(2)·⁺: 34512-28-2 / (2)·₂⁻: 63528-16-5 / (3)·⁺: 34512-39-5 / (3)·₂⁻: 34526-95-9 / (3)·₂⁺: 63528-15-4 / Perdeuterioanthracen: 1719-06-8 / 1,2,3,4,5,6,7,8-Octadeuterio-9,10-bis(chlormethyl)anthracen: 63528-36-9.

- [1] I. C. Lewis, L. S. Singer, J. Chem. Phys. 43, 2712 (1965); H. van Villigen, E. de Boer, J. T. Cooper, W. F. Forbes, ibid. 49, 1190 (1968); W. F. Forbes, J. T. Cooper, Can. J. Chem. 46, 1158 (1968); T. C. Chiang, A. H. Reddoch, J. Chem. Phys. 52, 1371 (1970).
- [2] O. W. Howarth, G. K. Fraenkel, J. Am. Chem. Soc. 88, 4514 (1966); J. Chem. Phys. 52, 6258 (1970).
- [3] F. Gerson, H. Ohya-Nishiguchi, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [4] J. H. Golden, J. Chem. Soc. 1961, 3741.
- [5] Auf einen solchen Abstand deuten Molekül-Modelle von (1) und die Röntgen-Strukturdaten des [2.2]Paracyclopans hin: K. Longsdale, H. J. Milledge, K. V. Krishna Rao, Proc. Roy. Soc. A 255, 82 (1960).
- [6] J. R. Bolton, A. Carrington, A. D. McLachlan, Mol. Phys. 5, 31 (1962).
- [7] a) F. Gerson, W. B. Martin, Jr., Ch. Wydler, J. Am. Chem. Soc. 98, 1318 (1976); b) J. Bruhin, F. Gerson, W. B. Martin, Jr., Ch. Wydler, Helv. Chim. Acta, im Druck.
- [8] G. Kaupp, Justus Liebigs Ann. Chem. 1973, 844.
- [9] M. W. Miller, R. W. Amidon, P. O. Tawney, J. Am. Chem. Soc. 77, 2845 (1955).

Synthese von Perdeuteriobenzo[*a*]pyren^[**]

Von Josette C. Seibles, Don M. Bollinger und Milton Orchin^[*]

Benzo[*a*]pyren gehört zu den am eingehendsten untersuchten chemischen Carcinogenen^[1]. Wie zahlreiche Hinweise nahelegen, ist bei Benzo[*a*]pyren und anderen polycyclischen Arenen der elektronisch angeregte Zustand an der Auslösung des neoplastischen Prozesses beteiligt^[2, 3]. Wenn die Wasserstoffatome eines Arens durch Deuterium ersetzt werden, ändern sich dessen photophysikalische Eigenschaften^[4]. Mit perdeuterierten polycyclischen Arenen können demnach Hypothesen der chemischen Carcinogenese geprüft werden, die sich mit intermediären elektronisch angeregten Zuständen befassten^[5]. In einer derartigen Studie wurde gefunden, daß Perdeuterio-7,12-dimethylbenz[*a*]anthracen etwa doppelt so carcinogen wirkt wie die undeuterierte Verbindung^[3].

Perdeuterierte polycyclische Arene werden derzeit nach zwei Verfahren hergestellt^[6]. Man erhitzt eine Suspension des Arens in D_2O in Gegenwart von Platinischwamm in einem Autoklaven mehrere Tage auf $350^\circ C$, oder man erhitzt eine Lösung des Arens und des Austauschkatalysators $C_2H_5AlCl_2$ in [D_6]-Benzol etwa sieben Tage auf etwa $90^\circ C$ ^[7]. Nach unserem Verfahren gelingt der Austausch im homogenen Medium mit [D_6]-Benzol in 6 Stunden, wenn man $AlBr_3$ als Katalysator verwendet.

Eine 5-ml-Glasampulle wird mit 2 ml [D_6]-Benzol und 1 μ l reinem Brom gefüllt. Nach Zusatz von etwa 20 mg frisch sublimiertem $AlBr_3$ (unter Feuchtigkeitsausschluß in einer Glovebox) wird die Ampulle verschlossen, aus der Glovebox entnommen, mit Trockeneis/Aceton gekühlt und abgeschmolzen. Nach 2 Stunden Erhitzen im Ölbad auf $100^\circ C$ (Rühren ist unnötig), in das die Ampulle etwa bis zur Höhe ihres Inhalts eintauchen muß, wird sie in der Glovebox geöffnet und mit einer Pasteur-Pipette oder einer Injektionsspritze in eine zweite 5-ml-Ampulle entleert, die 100 mg Benzo[*a*]pyren enthält. Diese Ampulle wird wie beschrieben abgeschmolzen, im Ölbad ohne Rühren 6 Stunden auf $110^\circ C$ erhitzt, gekühlt, geöffnet

[*] Prof. Dr. M. Orchin, J. C. Seibles, D. M. Bollinger
Department of Chemistry, University of Cincinnati
Cincinnati, Ohio 45221 (USA)

[**] Wir danken Dr. Lawrence Seibles für seinen Rat bei der Erstellung des Computerprogramms der National Science Foundation für Hilfe (GP-8490) bei der Anschaffung des Massenspektrometers, Roger Hurst für Mitarbeit bei den Messungen mit diesem Gerät und dem National Fellowships Fund für ein Stipendium (für J. C. S.).