

216. Eine Neuaufnahme* der ESR.-Spektren der Radikal-Anionen symmetrisch substituierter Dimethylnaphtaline

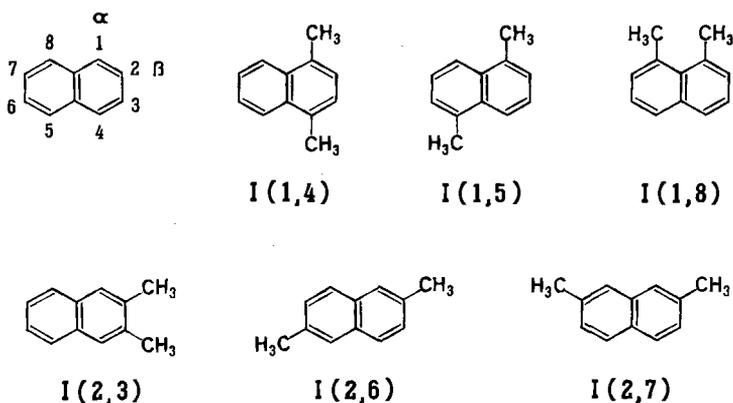
von F. Gerson, B. Weidmann und E. Heilbronner

(4. IX. 64)

* Vorbemerkung: Kurz vor der Korrektur der vorliegenden Arbeit ist uns eine Notiz von DE WAARD & HENNING [14] zur Kenntnis gebracht worden, in welcher die Kopplungskonstanten der Radikal-Anionen der sechs symmetrisch substituierten Dimethylnaphtaline bereits angegeben worden sind. Diese Veröffentlichung war uns in Anbetracht des ungewöhnlichen Publikationsorgans entgangen. Das einzige von den Autoren angegebene Spektrum (I(2,3)) zeigt, dass die von uns erzielte Auflösung um fast eine Zehnerpotenz höher ist und demzufolge die Kopplungskonstanten entsprechend genauer bestimmt werden konnten. Da infolgedessen in manchen Fällen beträchtliche Abweichungen auftreten, schien uns die Veröffentlichung der vorliegenden Resultate gerechtfertigt.

Die Spindichteverteilung in paramagnetischen, methylsubstituierten π -Elektronensystemen wurde in einer Anzahl von Arbeiten mittels der VB- [1] oder der MO-Theorie [2] [3] berechnet. Von der experimentellen Seite sind jedoch – die Radikal-Anionen der Methyl-derivate des Benzols ausgenommen [4] – nur wenige ESR.-Spektren von Radikal-Ionen methylsubstituierter, einfacher benzenoider Kohlenwasserstoffe bekannt [5].

In der vorliegenden Arbeit werden die ESR.-Spektren der Radikal-Anionen derjenigen sechs Dimethylnaphtaline I(σ, σ') beschrieben, in welchen die beiden Methylgruppen äquivalente Stellungen (σ und σ') des Naphtalkerns besetzen. Diese isomeren Verbindungen können in zwei Dreiergruppen eingeteilt werden (I(α, α') und I(β, β')), je nachdem ob zwei α - oder zwei β -Stellungen substituiert sind.

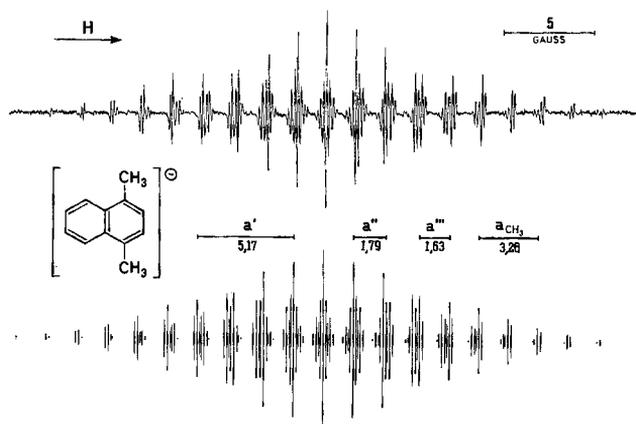


In den Fig. 1 bis 6 sind unter den ESR.-Spektren (vgl. experimentellen Teil) die Hyperfeinstrukturen abgebildet, welche sich mittels der angegebenen Kopplungskonstanten a_{CH_3} der sechs äquivalenten Methylprotonen und der Konstanten a' , a'' ,

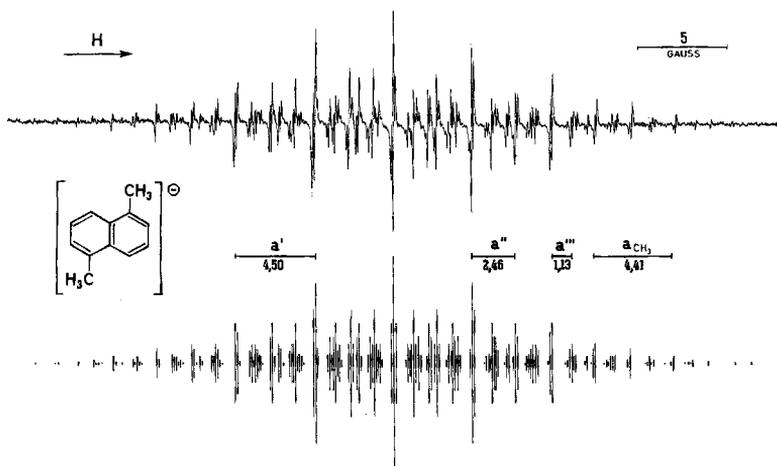
a''' der drei Paare äquivalenter Ringprotonen rekonstruieren lassen. Dabei ist notwendig, in drei Fällen, innerhalb der erzielten Auflösung, scheinbare Entartungen anzunehmen: für das Radikal-Anion von I(1,4): $a_{\text{CH}_3} \approx 2a'''$, für das Radikal-Anion von I(1,8): $a'' \approx a'''$ und für das Radikal-Anion von I(2,7): $a'' \approx 2a_{\text{CH}_3} \approx a'/2 + a'''$.

Die Zuordnung der jeweiligen Kopplungskonstante a_{CH_3} zu den sechs äquivalenten Methylprotonen geht direkt aus den ESR.-Spektren hervor. Hingegen lässt sich anhand der Spektren nicht entscheiden, welchen der drei Paare äquivalenter Ringprotonen jeweils die einzelnen Konstanten a' , a'' und a''' zugeordnet werden müssen. Eine solche Zuordnung wäre beispielsweise durch die Einbeziehung der ESR.-Spektren entsprechend ringdeuterierter Radikal-Anionen möglich. Man darf jedoch, gestützt auf entsprechende Messungen an Radikal-Ionen des Anthracens und seiner

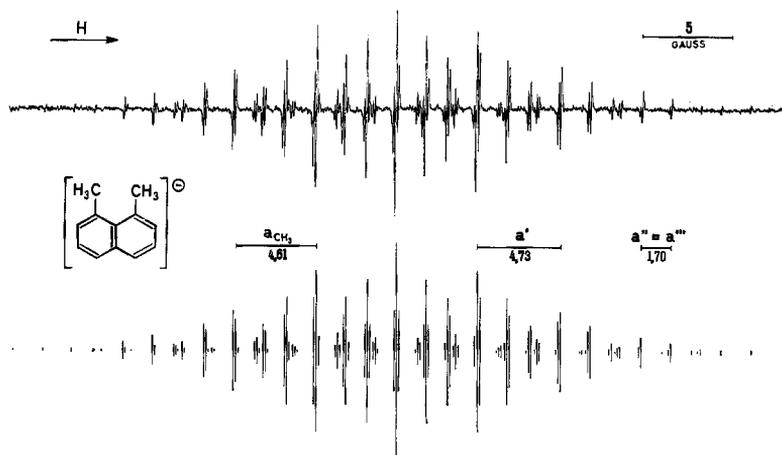
ESR.-Spektren der Radikal-Anionen der Dimethylnaphthaline



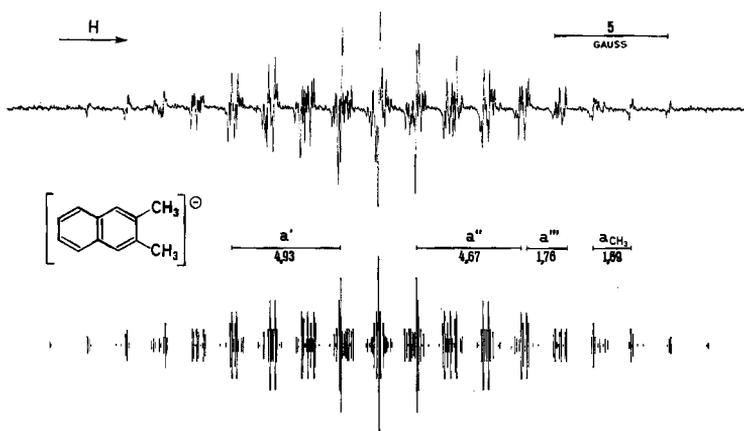
Figur 1



Figur 2

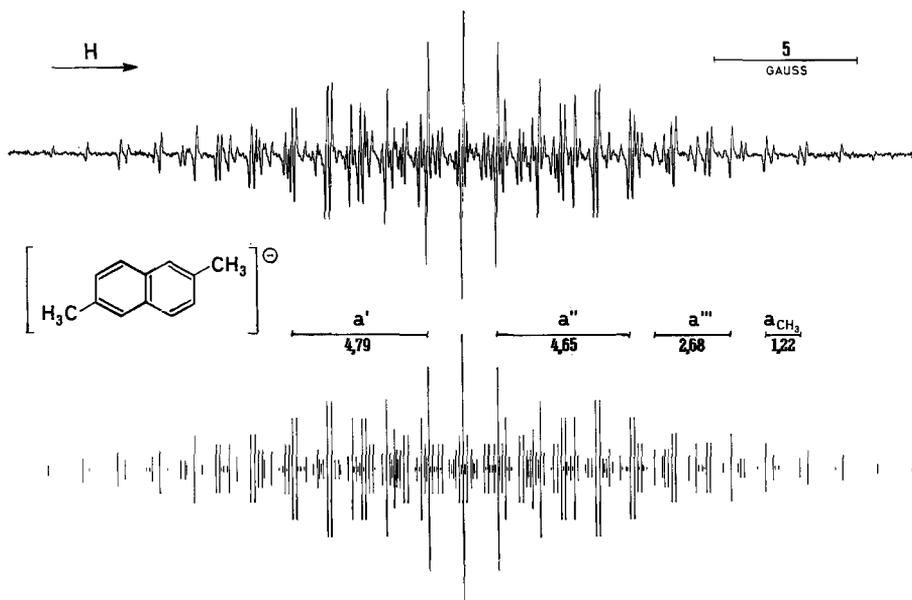


Figur 3

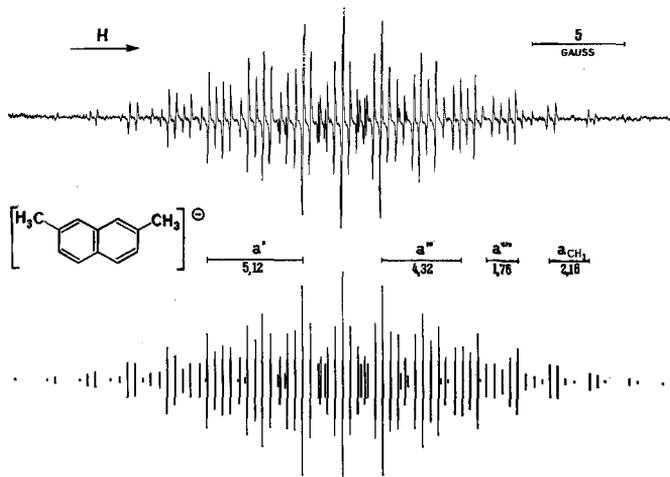


Figur 4

Methylderivate [5], annehmen, dass die Einführung von zwei Methylsubstituenten in das Radikal-Anion des Naphtalins die Kopplungskonstanten der Ringprotonen nicht tiefgreifend verändert. Es ist deshalb zu erwarten, dass, wie im Radikal-Anion des Naphtalins, die Kopplungskonstanten der Ringprotonen in den Stellungen 1, 4, 5 und 8 (a_α) auch in den Radikal-Anionen von $I(\sigma, \sigma')$ grösser sind als die Konstanten der Ringprotonen in den Stellungen 2, 3, 6 und 7 (a_β). Demzufolge ist es plausibel, in den Radikal-Anionen von $I(\alpha, \alpha')$ die grösste der drei Kopplungskonstanten der Ringprotonen (d. h. a') mit a_α und die beiden kleineren (a'' und a''') mit a_β und $a_{\beta'}$ zu identifizieren. In den Radikal-Anionen von $I(\beta, \beta')$ darf man hingegen die kleinste Kopplungskonstante der Ringprotonen (d. h. a''') als a_β und die beiden grösseren (a' und a'') als a_α und $a_{\alpha'}$ deuten. Diese Zuordnung liegt der Tabelle 1 zugrunde, in welcher die ESR.-Daten der Radikal-Anionen von $I(\alpha, \alpha')$ und $I(\beta, \beta')$ mit den entsprechenden Werten des Naphtalin-Radikal-Anions verglichen werden.



Figur 5



Figur 6

Ein Blick auf die experimentellen Resultate (Tab. 1) zeigt, dass

1. die Kopplungskonstanten a_{CH_3} und somit die Spindichten ρ_{CH_3} an den Methylprotonen der Radikal-Anionen unserer sechs Dimethylnaphtaline deutlich voneinander abweichen und

2. die Kopplungskonstanten a' , a'' und a''' , bzw. die ihnen entsprechenden Spindichten, für die jeweils drei Paare äquivalenter Ringprotonen, sich sowohl innerhalb einer Verbindung als auch zwischen den sechs Isomeren unterscheiden. (Auf die

nicht eindeutige Zuordnung von a' , a'' und a''' zu den Sätzen α - und β -ständiger Ringprotonen wurde bereits hingewiesen.)

Tabelle 1. *Kopplungskonstanten (in Gauss) der Radikal-Anionen des Naphtalins und seiner Dimethylderivate $I(\sigma, \sigma')$*

	Naphtalin	I(1,4)	I(1,5)	I(1,8)
a_{CH_3}		3,26	4,41	4,61
$a' = a_\alpha$	4,95	5,17	4,50	4,73
$a'' = a_\beta$	1,83	1,79	2,46	1,70
$a''' = a_{\beta'}$	1,83	1,63	1,13	1,70
		I(2,3)	I(2,6)	I(2,7)
a_{CH_3}		1,69	1,22	2,16
$a' = a_\alpha$	4,95	4,93	4,79	5,12
$a'' = a_{\alpha'}$	4,95	4,67	4,65	4,32
$a''' = a_\beta$	1,83	1,76	2,68	1,76

In der Folge soll versucht werden, die beobachteten Spindichten mittels eines möglichst einfachen HMO-Modells, wenigstens in groben Zügen, zu rationalisieren.

Während der Kopplungsmechanismus für ringständige Protonen aromatischer Radikal-Ionen in seinen Grundzügen weitgehend abgeklärt sein dürfte [2] [6], ist der Mechanismus, welcher in solchen Systemen für eine endliche Spindichte an den Protonen der Methylsubstituenten sorgt, noch Gegenstand von Diskussionen. Zwei Mechanismen kommen vor allem in Frage: a) die Übertragung durch Spinpolarisation entlang den σ -Bindungen und b) die hyperkonjugative Übertragung.

Von COLPA & DE BOER [7] ist gezeigt worden, dass a) nicht ausreicht, um die beobachteten Spindichten ρ_{CH_3} an den Protonen einer an ein π -Zentrum eines aromatischen Radikal-Ions gebundenen Methylgruppe zu erklären, und dass vor allem b) den Hauptanteil zu ρ_{CH_3} liefert. Diese Annahme ist bereits früher, ohne theoretische Begründung, von BERSOHN [2] gemacht worden, wobei die durch reine Hyperkonjugation bedingte Spindichte ρ_{CH_3} auf dem Weg über ein Störungsverfahren berechnet wurde. In der vorliegenden Arbeit wird im wesentlichen der gleiche Weg beschritten, d. h. ausschliesslich die Hyperkonjugation für das Auftreten einer endlichen Spindichte auf den Methylprotonen verantwortlich gemacht.

Unser Modell ist ein einfaches LCAO-MO-Modell HÜCKEL'scher Prägung, in welchem die Hyperkonjugation der Methylgruppen mit dem Naphtalinkern durch die folgenden Parameter berücksichtigt wird [2] [8]:

$$\begin{aligned}
 C_\sigma & \text{---} C_{\text{Meth.}} \equiv H_3 \\
 C_\sigma: \alpha_\sigma & = \alpha \\
 C_{\text{Meth.}}: \alpha_M & = \alpha; \quad C_\sigma \text{---} C_{\text{Meth.}}: \beta_{\sigma M} = \beta \\
 H_3: \alpha_{H_3} & = \alpha - 1/2\beta; \quad C_{\text{Meth.}} \equiv H_3: \beta_{MH_3} = 3\beta
 \end{aligned}$$

Das für die drei Wasserstoff-AOs s_1 , s_2 und s_3 stehende Pseudo-AO ϕ_{H_3} ist jene Linearkombination, welche die richtige Symmetrie besitzt, um mit den π -Orbitalen des aromatischen Kerns kombinieren zu können:

$$\phi_{H_3} = (2s_1 - s_2 - s_3)/\sqrt{6}$$

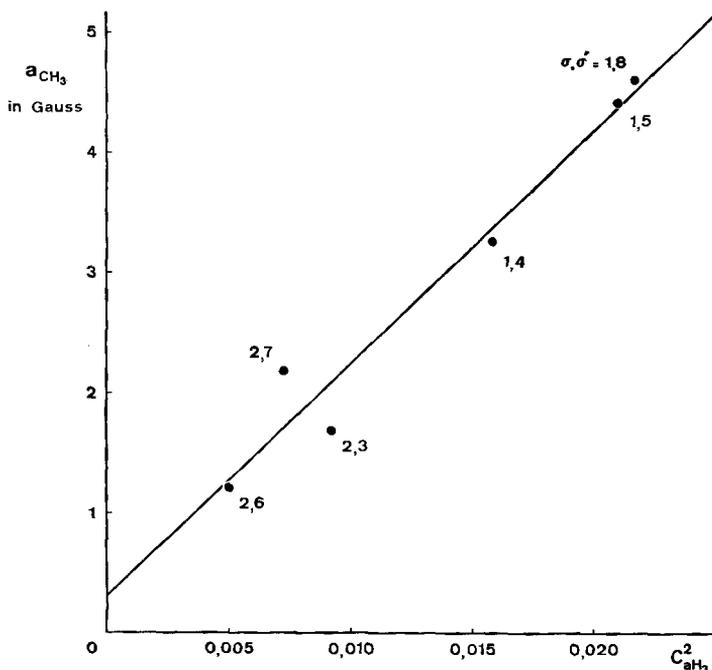
Der induktive Effekt, den die Methylgruppen an den beiden substituierten Stellen σ und σ' des π -Elektronensystems bewirken, wird durch eine positive Änderung $\delta\alpha_\sigma$ des betreffenden COULOMB-Potentials dargestellt:

$$\alpha'_\sigma = \alpha_\sigma + \delta\alpha_\sigma = \alpha + h\beta$$

Man kann zunächst für die sechs Dimethylnaphthaline I(σ, σ') der Symmetrie C_{2v} bzw. C_{2h} das unterste antibindende HMO

$$\psi_a = \sum_{\mu=1}^{14} c_{a\mu} \phi_\mu,$$

in welches das ungepaarte Elektron eingelagert wird, unter Vernachlässigung des induktiven Effektes der Methylgruppen berechnen ($h = 0$). Eine solche Berechnung ergibt, dass die Koeffizienten c_{aH_3} am Pseudozentrum $\mu = H_3$ für alle Verbindungen I(σ, σ') die folgenden, praktisch konstanten Werte aufweisen: α -ständige Methylgruppen, $c_{aH_3} = 0,140$; β -ständige Methylgruppen, $c_{aH_3} = 0,088$. Die individuellen Abweichungen von diesen Werten sind kleiner als 0,001. In der Näherung unseres Modells sind die Spindichten durch $c_{aH_3}^2$ gegeben. Demzufolge würde man für die Radikal-Anionen der drei Kohlenwasserstoffe I(α, α') und der drei Kohlenwasserstoffe I(β, β')



Figur 7. Regression der Kopplungskonstanten a_{CH_3} der Methylprotonen und der HMO-Spindichten $\varrho_{H_3} = c_{aH_3}^2$ (vgl. Tabelle 1 und 2, Modell A)

Die Gleichung der Regressionsgeraden lautet:

$$a_{CH_3} = 0,3 + 194 c_{aH_3}^2 \text{ in Gauss}$$

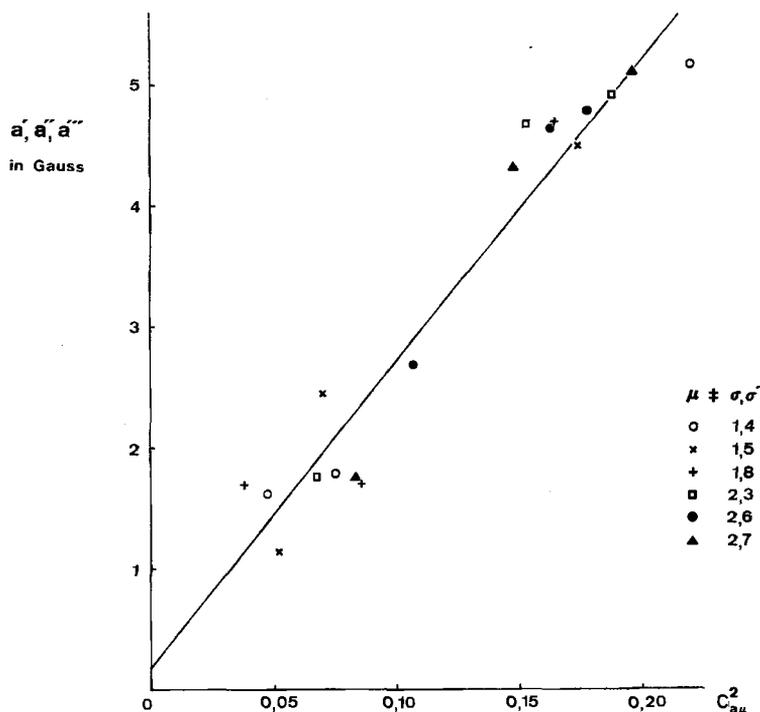
Die Standardabweichung eines Einzelwertes, berechnet aus der Streuung um die Regression, beträgt $s = 0,3$. Die Gerade geht nicht signifikant am Nullpunkt vorbei.

jeweils die gleiche Spindichte erwarten ($\rho_{\alpha\text{CH}_3}$, $\rho_{\beta\text{CH}_3}$), im Verhältnis $\rho_{\alpha\text{CH}_3} : \rho_{\beta\text{CH}_3} = 2,54$. Mittelt man die drei für jede Gruppe gemessenen Kopplungskonstanten der Methylprotonen (Tab. 1), so erhält man $\bar{a}_{\text{CH}_3}(\alpha) : \bar{a}_{\text{CH}_3}(\beta) = 4,09 : 1,69 = 2,42$ in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert. Hingegen ist zu bemerken, dass das unterschiedliche Verhalten der Spindichten ρ_{CH_3} innerhalb der beiden Gruppen I(α, α') und I(β, β') überhaupt nicht erfasst wurde. Dies kann auf die Vernachlässigung des induktiven Effektes der Methylsubstituenten zurückgeführt werden.

Der induktive Effekt der Methylgruppen wirkt sich, wie bereits erwähnt, dahingehend aus, dass die COULOMB-Integrale der substituierten Zentren σ und σ' um einen Betrag $\delta\alpha_\sigma = h\beta$ nach positiven Werten verschoben werden. Als Folge davon ändern sich die Quadrate der LCAO-Koeffizienten $c_{a\mu}$ des niedrigsten antibindenden HMOs ψ_a um den Betrag

$$\delta(c_{a\mu}^2) = (\pi_{\mu\sigma}^{(a)} + \pi_{\mu\sigma'}^{(a)}) \delta\alpha_\sigma,$$

worin die $\pi_{\mu\nu}^{(a)}$ die partiellen Atom-Atom-Polarisierbarkeiten für das Niveau ψ_a bedeuten. Setzt man $\mu = \text{H}_3$ für das Pseudo-AO ϕ_{H_3} der Wasserstoff-AOs der Methyl-



Figur 8. Regression der Kopplungskonstanten a' , a'' und a''' und der HMO-Spindichten $\rho_\mu = c_{a\mu}^2$ (vgl. Tabelle 1 und 2, Modell A)

Die Gleichung der Regressionsgeraden lautet:

$$a = 0,2 + 25,4 c_{a\mu}^2 \text{ in Gauss}$$

Die Standardabweichung eines Einzelwertes, berechnet aus der Streuung um die Regression, beträgt $s = 0,4$. Die Gerade geht nicht signifikant am Nullpunkt vorbei. Die Steigung der Regressionsgeraden von 25,4 Gauss entspricht dem Parameter Q_{H} der Relation $a_\mu = Q_{\text{H}} \cdot \rho_\mu$.

gruppe ein, so erhält man in der hier beschriebenen Näherung ein Mass für die Änderungen der Spindichten an diesen Zentren.

Die Wahl einer Störung $\delta\alpha = -0,3\beta$ führte zu jenen $c_{a\mu}^2$ -Werten der einzelnen Zentren μ des untersten, antibindenden HMOs ψ_a , die in der Tabelle 2 unter der Bezeichnung «Modell A» angegeben sind. (Die Werte wurden direkt durch Diagonalisierung der betreffenden HÜCKEL-Matrizen erhalten.) Die Fig. 7 stellt den Vergleich zwischen den theoretisch berechneten Grössen $c_{aH_3}^2$ und den beobachteten Kopplungskonstanten a_{CH_3} dar. Wie ersichtlich, ist die Übereinstimmung besser als man sie für ein so einfaches Modell erwarten sollte. Eine Korrelation gleicher Güte erhält man übrigens, wenn man die Kopplungskonstanten a_{CH_3} gegen $c_{a\sigma}^2$, d. h. die Quadrate der Koeffizienten der substituierten Zentren des π -Elektronensystems, abträgt, da diese, wie Tabelle 2 zeigt, den Grössen $c_{aH_3}^2$ proportional sind. Es entspricht dies der empirisch gefundenen Beziehung $a_{CH_3} = Q_{CH_3} \cdot \rho_\sigma$, wonach die Konstanten a_{CH_3} durch die Spindichten ρ_σ am substituierten π -Elektronenzentrum σ bestimmt werden.

Wie die Fig. 7 zeigt, würde eine Vertauschung der Kopplungskonstanten a_{CH_3} der Radikal-Anionen von I(2,3) und I(2,7) zu einer perfekten Übereinstimmung zwischen experimentellen und theoretischen Werten führen. Es war deshalb notwendig nachzuweisen, dass bei den beiden uns zur Verfügung stehenden Präparaten keine Verwechslung vorgekommen war. Abgesehen davon, dass die Schmelzpunkte und die Protonenresonanzspektren gegen eine solche Vermutung sprachen, wurden die beiden Verbindungen zu den entsprechenden Dicarbonsäuren oxydiert, deren Identifizierung die Möglichkeit einer Verwechslung in den beiden Präparaten eindeutig ausschliesst (vgl. experimentellen Teil).

Die $c_{a\mu}^2$ -Werte, welche für die Ringprotonen tragenden Zentren μ im Modell A berechnet wurden (vgl. Tab. 2), sollten als Näherung für die entsprechenden Spindichten ρ_μ ebenfalls eine gute Korrelation mit den beobachteten Kopplungskonstanten a' , a'' , a''' zeigen. In Fig. 8 ist dieser Zusammenhang graphisch dargestellt, wobei für jedes Radikal-Anion willkürlich jene Zuordnung der experimentellen Grössen gewählt wurde, welche die Reststreuung minimisiert. Obschon also die Korrelation

Tabelle 2. Quadrate $c_{a\mu}^2$ der LCAO-Koeffizienten des untersten antibindenden HMOs ψ_a der Dimethylnaphthaline I(σ, σ')

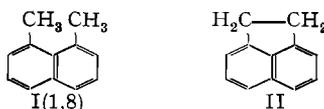
Modell A						
μ	I(1,4)	I(1,5)	I(1,8)	I(2,3)	I(2,6)	I(2,7)
H ₃	0,0158	0,0210	0,0217	0,0092	0,0050	0,0072
1	0,138	0,183	0,189	0,153	0,163	0,148
2	0,047	0,052	0,038	0,081	0,044	0,064
3		0,070	0,086		0,107	0,084
4		0,174	0,165		0,178	0,196
5	0,220			0,188		
6	0,075			0,068		
Modell B						
μ	I(1,4)	I(1,5)	I(1,8)	I(2,3)	I(2,6)	I(2,7)
H ₃	0,0154	0,0205	0,0207	0,0086	0,0059	0,0068
1	0,134	0,178	0,180	0,133	0,169	0,163
2	0,051	0,041	0,037	0,075	0,052	0,060
3		0,086	0,091		0,099	0,090
4		0,174	0,171		0,174	0,181
5	0,221			0,208		
6	0,075			0,072		

in dieser Hinsicht optimal ist, liefert das HMO-Modell A nur mittelmässige Voraus-
sagen der Kopplungskonstanten a' , a'' und a''' . In der Tat ist das einzige gesicherte
Ergebnis des Modells, dass die α -ständigen Protonen die höheren Spindichten auf-
weisen als die β -ständigen, ein Resultat, welches bereits durch die Betrachtung des
untersten antibindenden HMOs des unsubstituierten Naphtalins erhalten wird.

Diese Situation wird auch nicht dadurch verbessert, dass man z. B. eine Übertragung des
induktiven Effektes der Methylgruppen auf die zu ihnen *ortho*-ständigen Zentren des π -Elektronen-
systems annimmt. Als Beispiel mögen die für das Modell B in Tab. 2 angegebenen Werte dienen, in
denen man für die Störung *ortho* zu den substituierten Zentren – zusätzlich zu den bereits im Modell
A enthaltenen Störungen – den Betrag $\delta\alpha_{ortho} = -0,1\beta$ eingesetzt hat. (Im Modell für I(2,3)
wurde der α -Wert an den beiden substituierten Zentren auf $\alpha - 0,3\beta$ belassen und nicht auf $\alpha - 0,4\beta$
erhöht, um dadurch die Wechselwirkung zwischen den beiden Methylgruppen zum Ausdruck zu
bringen). Wie ersichtlich, wird durch eine solche Verfeinerung des Modells keine Verbesserung in
der Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten erzielt.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass Korrekturen der HMO-Grössen $c_{a\mu}^2$ nach der Methode von
McLACHLAN [9] sich dahingehend auswirken, dass die Spindichten ρ_α an den π -Elektronenzentren
 $\mu = 1, 4, 5$ und 8 sich auf Kosten der Spindichten ρ_β an den Zentren $2, 3, 6$ und 7 erhöhen. Da-
durch wird der Quotient $\rho_\alpha : \rho_\beta$, der in den Modellen A und B den Wert $2,57$ bzw. $2,52$ aufweist,
stark vergrössert, womit sich die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten verschlechtert.
Die analoge Situation wurde bereits im Falle des Radikal-Anions des unsubstituierten Naphtalins
beobachtet [9].

Dass ein so einfaches und naives Modell, wie wir es hier verwendet haben, wohl kaum dazu
berufen sein kann, eine detailliertere Auskunft über die Verteilung der Spindichten zu liefern,
zeigen z. B. die experimentellen Daten, die man aus den ESR.-Spektren der Radikal-Anionen des
1,8-Dimethylnaphtalins (I(1,8)) und des Acenaphtens (II) [10] gewinnt. Für beide Verbindungen
würde unser Modell im wesentlichen die gleichen Kopplungskonstanten für einander entsprechende
Paare von Ringprotonen voraussagen.



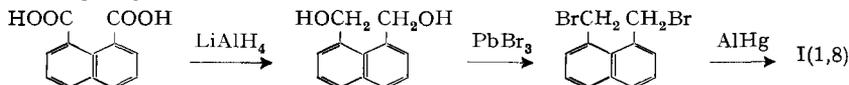
Stellung μ	Kopplungskonstanten a_μ		$c_{a\mu}^2$	
	I(1,8) ^{a)}	II ^{b)}	Modell A	Modell B
2	1,70	1,07	0,038	0,037
3	1,70	2,36	0,086	0,091
4	4,73	4,17	0,165	0,171

a) Zuordnung gestützt auf den Vergleich mit den experimentellen Daten des Naphtalin-Radikal-
Anions (vgl. Tabelle 1).

b) Zuordnung anhand der ESR.-Spektren der entsprechend deuterierten Verbindungen [7].

Experimenteller Teil

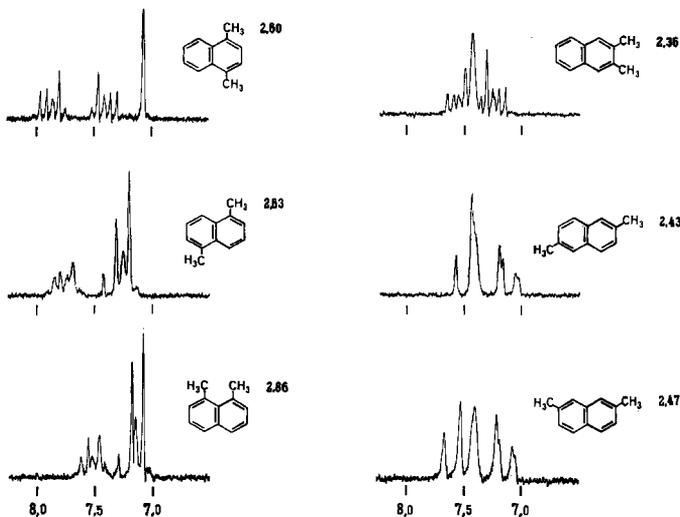
Dimethylnaphtaline I(σ, σ'). Sämtliche Proben, mit Ausnahme von I(1,8), waren Handels-
produkte (FLUKA, Buchs). I(1,8) wurde ausgehend von Naphtalsäure über das Diol [11] und das
Dibromid [12] dargestellt:



Die Reinigung der Verbindungen (ausgenommen I(1,4)) erfolgte durch wiederholte Umkri-
stallisation aus Äthanol und anschliessende Sublimation im Vakuum. Die Smp. entsprechen denen
der Literatur. Die flüssige Verbindung I(1,4) wurde durch Destillation gereinigt. Die C, H-Analysen
der Verbindungen entsprechen den theoretischen Werten.

In Fig. 9 sind die Protonenresonanzspektren der sechs untersuchten Dimethylnaphtaline abgebildet. (Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff, nicht entgast, mit Tetramethylsilan als internem Standard. Aufgenommen mit einem VARIAN-A60-Spektrometer.)

Die Oxydation der Verbindungen I(2,3) und I(2,7) zu den entsprechenden Naphtalindicarbonsäuren (vgl. Text) erfolgte mit Kaliumpermanganat in einem Gemisch von Pyridin und 0,3N wässriger Natronlauge im Volumverhältnis 1:2. Die Rohprodukte wurden aus alkalischer Lösung umgefällt und aus Eisessig (2,3-Dicarbonsäure) bzw. aus Feinsprit (2,7-Dicarbonsäure) umkristallisiert. Die Smp. und die pK_{MCS}^* -Werte [13] der beiden Dicarbonsäuren betragen: 2,3-Naphtalindicarbonsäure: Smp. 230°, $pK_{MCS}^* = 4,48, 9,13$; 2,7-Naphtalindicarbonsäure: Smp. höher als 300°, $pK_{MCS}^* = 6,64 (6,08; 7,21)$.



Figur 9. Protonenresonanzspektren der sechs isomeren Dimethylnaphtaline I(σ, σ')

Es wurden nur die Signale der Ringprotonen abgebildet. Die δ -Werte der Methylprotonen sind neben den Formeln angegeben. (Lösungsmittel: Tetrachlorkohlenstoff.)

Radikal-Anionen von I(σ, σ'). Die Reduktion der sechs Dimethylnaphtaline mit Natrium in 1,2-Dimethoxyäthan ergab grün- bis olivfarbene Lösungen der Radikal-Anionen, die auch bei Zimmertemperatur stabil waren. Die ESR.-Spektren wurden mittels eines VARIAN-4502-Spektrometers bei -70° aufgenommen. Bei dieser Temperatur konnte in allen Fällen eine gute Auflösung erzielt werden, so dass Hyperfeinlinien mit einem Abstand von 0,06 Gauss sich noch getrennt beobachten liessen. Demzufolge wurden von den zu erwartenden $7 \times 3^3 = 189$ Komponenten jeweils 80 bis 100 identifiziert. Die in den Fig. 1 bis 6 und in der Tabelle 1 angegebenen Kopplungskonstanten sind bis auf ca. $\pm 1\%$ genau.

Die vorliegende Arbeit wurde vom SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Projekt Nr. 2766) sowie von der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, unterstützt.

SUMMARY

ESR. spectra of the radical anions of the six symmetrically substituted dimethylnaphthalenes have been recorded. The methyl proton coupling constants show a close correlation with HÜCKEL spin densities (unpaired electron densities) if the inductive effect of the methyl groups is taken into consideration.

Laboratorium für Organische Chemie
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

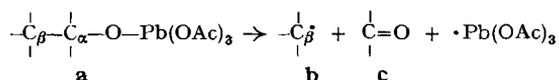
- [1] A. D. McLACHLAN, *Mol. Physics* 7, 233 (1958).
 [2] R. BERSOHN, *J. chem. Physics* 24, 1066 (1956).
 [3] D. B. CHESNUT, *J. chem. Physics* 29, 43 (1958).
 [4] T. R. TUTTLE & S. I. WEISSMAN, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 5342 (1958); J. R. BOLTON & A. CARRINGTON, *Mol. Physics* 4, 497 (1961).
 [5] J. A. BRIVATI, R. HULME & M. C. R. SYMONS, *Proc. chem. Soc.* 1967, 384; J. R. BOLTON, A. CARRINGTON & A. D. McLACHLAN, *Mol. Physics* 5, 31 (1962).
 [6] H. M. McCONNELL, *J. chem. Physics* 24, 764 (1956); 28, 1188 (1958); H. M. McCONNELL & D. B. CHESNUT, *ibid.* 28, 107 (1958); S. I. WEISSMAN, *ibid.* 25, 890 (1956); H. S. JARRETT, *ibid.* 25, 1289 (1956).
 [7] J. P. COLPA & E. DE BOER, *Physics Letters* 5, 225 (1963); *Mol. Physics* 7, 333 (1963).
 [8] A. STREITWIESER JR., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, New York 1961, Kapitel 5.
 [9] A. D. McLACHLAN, *Mol. Physics* 3, 233 (1960).
 [10] F. GERSON, unveröffentlichte Ergebnisse.
 [11] V. BOEKELHEIDE & M. GOLDMANN, *J. org. Chemistry* 19, 575 (1954).
 [12] G. GHILARDI & G. KALOPISSIS, *Bull. Soc. chim. France* 1952, 217; *Org. Synthesis* II, 320.
 [13] W. SIMON, *Helv.* 41, 1835 (1958).
 [14] C. DE WAARD & J. C. M. HENNING, *Physics Letters* 4, 31 (1963).

217. Fragmentierungen und intramolekulare Abstraktionen tertiärer Wasserstoffatome ausgehend von primären Oxyradikalen mit fixierten Reaktionszentren¹⁾

von D. Hauser [3], K. Heusler, J. Kalvoda, K. Schaffner und O. Jeger

(3. IX. 64)

Bei der Oxydation einwertiger Alkohole mit Blei(IV)-acetat findet man je nach dem verwendeten Ausgangsstoff als Reaktionsprodukte Tetrahydrofuranerivate [4]²⁾, durch Dehydrierung der Carbinolgruppe gebildete Carbonylverbindungen [5] [6] oder Fragmentierungsprodukte. Die letzteren entstehen aus den primär sich bildenden Bleitriacetoxylalkoholaten (vgl. **a**) durch Spaltung der α,β -Bindung und Ausbildung eines Kohlenstoffradikals (**b**) und einer Carbonylgruppe (**c**) [6–10].



Für die intramolekulare Ätherbildung müssen bestimmte sterische Voraussetzungen erfüllt sein, damit diese zur Hauptreaktion wird (vgl. die Übersicht in [11]). Andererseits lässt sich die Oxydation sekundärer Alkohole und primärer aromatischer Carbinole zu Ketonen bzw. Aldehyden durch Basen katalysieren [12]. Die Faktoren, welche die Geschwindigkeit der Fragmentierungsreaktion beeinflussen, sind kürzlich ebenfalls diskutiert worden [7, 8, 11]. Obwohl kinetische Messungen bei Blei(IV)-

¹⁾ 205. Mitteilung der Reihe «Über Steroide» (204. Mitt.: [1]) sowie 230. Mitteilung der Reihe «Steroide und Sexualhormone» (229. Mitt.: [2]) und gleichzeitig 10. Mitteilung über «Oxydationen einwertiger Alkohole mit Blei(IV)-acetat» (9. Mitt.: [29]).

²⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 1978.