

- [21] J. E. FOLK, Arch. Biochemistry Biophysics *61*, 150 (1956).  
[22] C. H. LEA & R. S. HANNAN, Biochem. biophysica Acta *3*, 313 (1949).  
[23] S. MOORE & W. H. STEIN, J. biol. Chemistry *211*, 908 (1954).  
[24] H. BORSOOK, A. ABRAMS & P. H. LOWY, J. biol. Chemistry *215*, 111 (1955).  
[25] E. MOFFAT & R. LYTLE, Analyt. Chemistry *31*, 926 (1959).  
[26] E. TREVELYAN, D. P. PROCTOR & J. C. HARRISON, Nature *166*, 444 (1950).  
[27] G. BISERTE, M. DAUTREVAUX & P. BOULANGER, Bull. Soc. chim. France *1963*, 2954.  
[28] K. HOFMANN, E. STUTZ, G. SPÜHLER, H. YAJIMA & E. T. SCHWARTZ, J. Amer. chem. Soc. *82*, 3737 (1960).

### 153. Struktur der Blei(IV)-carboxylate und ihre Zersetzung über elektronenspinresonanz-spektroskopisch nachweisbare Radikalzwischenstufen<sup>1)</sup>

von K. Heusler und H. Loeliger

WOODWARD Forschungsinstitut und physikalische Abteilung  
der CIBA AG., Basel

(20. VI. 69)

*Summary:* The position of the asymmetric COO<sup>-</sup> vibration of lead<sup>4+</sup> carboxylates (at 6.50 to 6.58  $\mu$ ) clearly indicates the absence of covalent bonding between oxygen and lead. These salts show strong UV. absorption in the region of 220 to 270 nm which is assigned to a charge transfer from oxygen to lead. UV.-irradiation of lead<sup>4+</sup> carboxylates at  $-196^{\circ}\text{C}$  in a solid benzene matrix leads to decarboxylation and production of alkyl radicals which were identified by ESR. spectrometry. These radicals react in the solid matrix by hydrogen abstraction from the  $\alpha$ -position of a neighbouring carboxylate. In solution however rapid oxidation to carbonium ions occurs.

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über die Oxydation von Alkoholen mit Bleitetraacetat (vgl. die Übersicht in [2]) schien es uns notwendig, genaueren Einblick in die Struktur und die Zersetzung von stabilen Sauerstoffderivaten des vierwertigen Bleis zu erhalten. Im Gegensatz zu Blei(IV)-alkoholaten sind Bleitetraacylate in reiner Form isolierbar. Wir haben uns deshalb zuerst mit diesen Verbindungen beschäftigt.

Als wir unsere Versuche begannen, war über die Struktur und Zersetzung der Bleitetraacylate nur wenig bekannt. In den letzten Jahren sind jedoch eine Reihe von Publikationen über Bleitetraacylat-Zersetzungen erschienen [3] [4], die unsere Befunde im wesentlichen bestätigen und ergänzen. Wir beschränken uns deshalb im folgenden auf die Diskussion derjenigen Resultate, die von den bisher publizierten abweichen und neue Aspekte eröffnen.

**A. Infrarot-Messungen.** – Die Struktur der Blei(IV)-acylate, insbesondere die Art der Bindung zwischen Sauerstoff und Blei ist bisher kaum untersucht worden. Ihre Festlegung schien uns als Ausgangspunkt für das Verständnis der Zersetzung wichtig. Der Bindungscharakter der Pb-O-Bindung sollte sich am deutlichsten in der Carbonyl-Streckschwingung der Acylreste manifestieren. Wir untersuchten deshalb die IR.-Spektren einer Reihe von leicht frei von Spuren von Carbonsäure herstell-

<sup>1)</sup> Ein Teil der hier beschriebenen Resultate wurde bereits in einer vorläufigen Mitteilung publiziert [1].

baren Blei(IV)-carboxylaten in Methylenchlorid-Lösung. Dabei stellten wir die völlige Abwesenheit von Carbonylbanden unter  $6,4 \mu$  fest. In allen Fällen trat eine starke Bande bei  $6,50$  bis  $6,58 \mu$  auf, die einer asymmetrischen Carboxylat-Schwingung zugeordnet werden muss, sowie eine Bande der mehr oder weniger deutlichen symmetrischen Carboxylat-Schwingung bei  $7,1$  bis  $7,15 \mu$ . Die Spektren des Bleitetravalats und des  $\text{Pb}^{\text{IV}}$ -benzoats sind in Fig. 1 abgebildet und die Spektraldaten dieser und zweier weiterer Blei(IV)-carboxylate sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

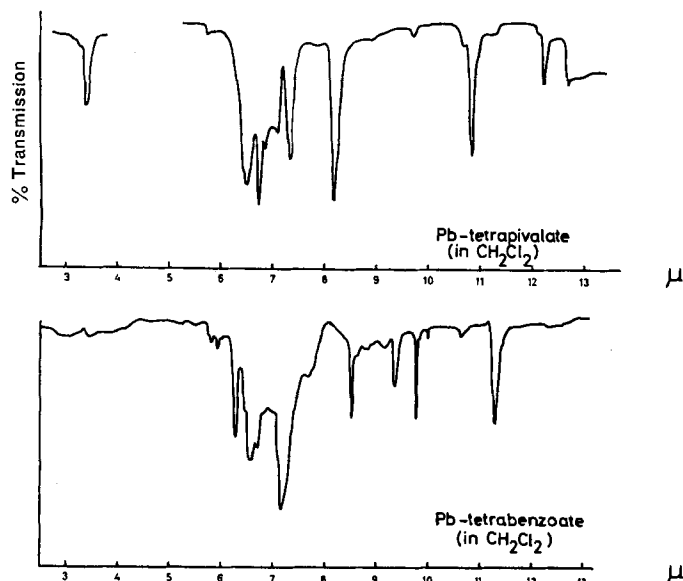


Fig. 1. IR.-Spektren von Blei(IV)-carboxylaten

Tabelle 1. IR.-Spektren von Blei(IV)-carboxylaten (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  
Wellenlängen in  $\mu$

Acylat	COO <sup>-</sup> -Streck-Schwingungen		übrige Schwingungen
Pivalat	6,50	7,10	6,74; 7,32; 8,20; 10,85
Benzoat	6,55	7,12	6,27; 6,70; 7,17; 8,51; 9,36; 9,27; 11,30
$\alpha$ -Phenylisobutyrat	6,55	7,15	6,70; 6,80; 7,33; 9,07; 9,30; 9,72; 11,20
1-Adamantylcarboxylat	6,58	$\sim 7,1$	7,68; 8,05; 8,48; 9,04; 9,10; 9,22; 10,27; 10,88; 12,16

Aus diesen Daten geht hervor, dass die beiden Sauerstoffatome der Carboxylate äquivalent sind und jede Carboxylat-Gruppe eine volle negative Ladung trägt<sup>2)</sup>. Die Blei(IV)-carboxylate unterscheiden sich also in dieser Hinsicht deutlich von Carboxylaten von Übergangsmetallen (wie z. B.  $\text{Hg}^{\text{II}}$  oder  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ), die wegen der teilweisen Überlappung der Metallorbitale mit den Orbitalen der Carboxylatsauerstoffatome (partielle Kovalenz) CO-Banden bei Wellenlängen um  $6,1 \mu$  aufweisen (vgl. z. B. [6]).

<sup>2)</sup> PREUSS & JANSSEN [5] haben das IR.-Spektrum von kristallisiertem Bleitetraacetat in Nujol aufgenommen und ebenfalls nur die langwelligen Carboxylat-Schwingungen gefunden.

Allerdings zeigen Bleitetraacetat-Lösungen in Eisessig praktisch keine elektrische Leitfähigkeit [7]. Dies deutet darauf hin, dass trotz dem Salzcharakter eine getrennte Solvatisierung der Ionen<sup>3)</sup> praktisch nicht möglich ist, was auch die beträchtliche Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol oder Methylenchlorid verständlich macht.

**B. Ultraviolett-Messungen.** – Es schien uns in Anbetracht des hohen Redox-Potentials des  $\text{Pb}^{+4}$ -Kations nicht ausgeschlossen, dass diese Ladungsübertragungen

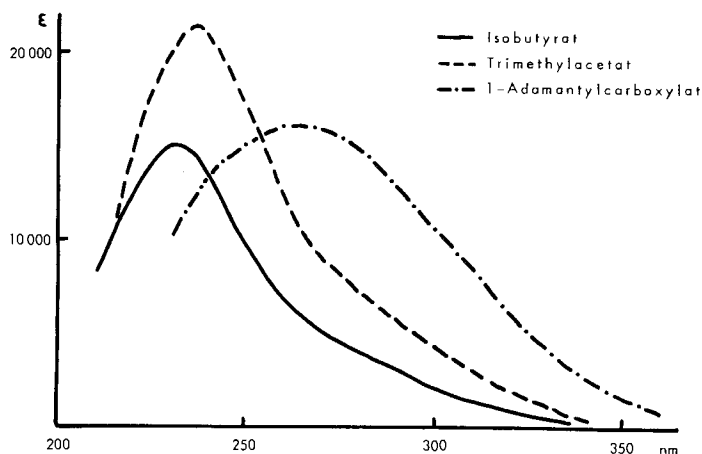


Fig. 2. UV-Spektren von  $\text{Pb(IV)}$ -carboxylaten in Heptan bzw. Cyclohexan

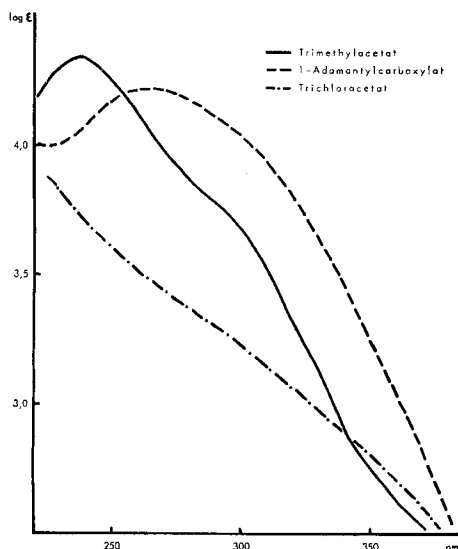


Fig. 3. UV-Spektren von  $\text{Pb(IV)}$ -carboxylaten in Heptan bzw. Cyclohexan

<sup>3)</sup> Über die genaue Struktur der Blei(IV)-acylate im Kristall, insbesondere über die Frage der sterischen Anordnung der Liganden um das zentrale Blei<sup>+4</sup>-Ion, könnte nur eine RÖNTGEN-Strukturanalyse Aufschluss geben. Die vorläufigen Messungen von KAMENAR [8] lassen darüber keinen Schluss zu.

zu Absorptionen im relativ langwelligen ultravioletten Licht Anlass geben könnten. In der Tat zeigen Blei(IV)-acylate in gesättigten Kohlenwasserstoffen (Cyclohexan oder Heptan) oder in Methylenchlorid starke UV.-Absorptionen, deren Maxima über 220 nm liegen. Die gemessenen UV.-Maxima sowie die Smp. der untersuchten Blei(IV)-acylate sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Fig. 2 und 3 zeigen die Absorptionskurven einiger Salze.

Tabelle 2. Smp. und UV.-Maxima (nm) von Blei(IV)-acylaten

Acylate	Herstellungs- methode	Smp. <sup>a)</sup>	UV.-Maxima in <sup>b)</sup>	
			Cyclohexan (C) od. Heptan (H)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Acetat	–	183–186°		
Propionat	A <sup>c)</sup>	132–134°		240 (8400)
Isobutyrat	A <sup>c)</sup>	< 110°	232 (15000) H	235 (16500)
Pivalat	A <sup>c)</sup>	165–167°	236 (21300) H	239 (17300)
Valerianat	A <sup>c)</sup>	ölig	230 (26700) C	
Önanthat	A <sup>d)</sup>	ölig	230 (25300) C	
Palmitat	A <sup>d)</sup>	ölig	230 (21300) H	
Cyclohexylcarboxylat	A <sup>d)</sup>	130–131°	243 (24200) C	
1-Adamantylcarboxylat	B <sup>c)</sup>	> 330°	262 (16100) C	
α-Phenylisobutyrat	A <sup>e)</sup>	96–100°	230 (24600) H	
Benzoat	A <sup>c)</sup>	188–191°	233 (20600) C	
Trichloracetat	A <sup>f)</sup>	ölig	≤ 223 <sup>g)</sup> (7400) C	

a) Evakuierte Kapillare.

b) Zur Stabilisierung der Pb(IV)-acylate wurden der Messlösung und der Vergleichslösung 0,025% der entsprechenden Säure zugesetzt.

c) Kristallisation aus Benzol-Pentan.

d) Pentan-löslich.

e) Kristallisation aus Pentan.

f) Filtrierte Benzollösung eingedampft.

g) Wegen der Absorption der zugesetzten freien Trichloressigsäure im Bereich unter 223 nm liess sich die Lage des Maximums nicht genau bestimmen.

Wie besonders aus der logarithmischen Darstellung (vgl. die Kurve des Trimethylacetats in Fig. 3) hervorgeht, handelt es sich bei allen Salzen aliphatischer Carbonsäuren um eine Absorptionskurve, die mehr als ein Maximum aufweist, nämlich ein kurzwelliges bei 230–235 nm mit einer molaren Extinktion von 18000–25000 und ein wesentlich schwächeres um 270–300 nm ( $\epsilon \sim 5000$ ). Dieses zweite Maximum manifestiert sich oft nur in einer Verbreiterung der Absorptionskurve auf der langwelligen Seite, oft aber als deutliche Inflexion.

Mit zunehmendem Volumen des an die Carboxylgruppe gebundenen Restes scheint die Intensität dieser zweiten Bande zuzunehmen. Beim Adamantylcarboxylat ist die Intensität bereits so stark, dass die Addition eine breite Absorptionskurve mit einem scheinbaren Maximum bei 262 nm ergibt. Die beiden Absorptionsbanden könnten von unterschiedlich koordinierten Blei(IV)-acylaten herrühren.

Die Verschiebung der Hauptbande von 236 nm beim Trimethylacetat auf  $\leq 223$  nm beim Trichloracetat steht im Einklang mit der Interpretation der kurzwelligen

Absorption als Ladungsübertragungsbande. Auch beim letzteren ist die langwellige Bande als schwache Inflexion sichtbar; die Lage des Maximums kann aber aus der Kurve nicht bestimmt werden.

Demnach würde die lichtinduzierte Anregung einer Elektronenübertragung vom Carboxylat-Anion auf das Blei<sup>4+</sup>-Kation entsprechen. Der angeregte Zustand würde also einen Komplex eines Acyloxy-radikals mit einem Blei(III)-acylat darstellen. Bei der Rückkehr in den Grundzustand bildet sich das Blei(IV)-acylat zurück. Dissoziation des angeregten Zustandes sollte hingegen zu einem Acyloxyradikal führen, das unter CO<sub>2</sub>-Abspaltung irreversibel ein Kohlenwasserstoffradikal liefern sollte.

**C. Elektronenspinresonanz-Messungen.** – Der Nachweis dieser Radikale würde eine direkte Bestätigung dieser Zersetzung bedeuten. Elektronenspinresonanz-Messungen schienen die geeignete Methode für diesen Nachweis zu sein. Dabei musste allerdings in Betracht gezogen werden, dass die Lebensdauer solcher nicht stabilisierter Radikale in Lösung sehr kurz sein würde, da nicht nur Dimerisierungs- und Disproportionierungsreaktionen in Betracht gezogen werden mussten, sondern da Kohlenwasserstoffradikale durch oxydierend wirkende Metall-Kationen leicht zu Carbonium-Ionen oxydiert werden. Der Nachweis der Radikale konnte also nur in einem Medium gelingen, in dem diese Folgereaktionen verhindert werden können, also nur in einer festen Matrix. Dazu eigneten sich gefrorene und sorgfältig entgaste Benzollösungen der Blei(IV)-acylate. Wie später gefunden wurde, erhält man praktisch dieselben Resultate mit kristallisierten Blei(IV)-acylaten<sup>4)</sup>.

Allerdings bedingt das anisotrope Verhalten der Radikale in der festen Matrix (d. h. die magnetische Dipol-Dipolwechselwirkung des Elektrons mit dem Kern und der anisotrope *g*-Faktor) im äusseren Magnetfeld eine gewisse Linienverbreiterung. Trotzdem gelang die Identifizierung der durch UV.-Bestrahlung der Blei(IV)-Salze erzeugten Radikale<sup>5)</sup>. Für die Interpretation der Hyperfein(= HF)-Struktur-Aufspaltung erwies es sich, wie aus vielen ESR.-Untersuchungen von Alkyllradikalen bekannt ist, als genügend, nur die Wasserstoffatome in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Stellung, d. h. am Radikal-Kohlenstoff selbst und an den unmittelbar benachbarten Atomen, zu berücksichtigen. Für die  $\alpha$ -Wasserstoffatome liegt die HF-Kopplungskonstante im Bereich von 20–33 Oe [9] [10].  $\beta$ -Wasserstoffatome zeigen weniger Anisotropie, geben also schärfere Linien [9] [11] [12], die HF-Kopplungskonstante kann aber bis zu 40 Oe oder mehr betragen [13]. Der isotrope Anteil der HF-Aufspaltungskonstante eines  $\beta$ -Protons kann man nach HELLER & McCONNELL [11] aus dem Winkel  $\theta$  zwischen der Ebene H <sub>$\beta$</sub> -C <sub>$\beta$</sub> -C <sub>$\alpha$</sub>  und der Achse des  $p$ -Orbitals am C <sub>$\alpha$</sub> , in dem das ungepaarte Elektron hauptsächlich lokalisiert ist, berechnen [9] [10]. Die Wasserstoffatome der Methylgruppen können auch bei –196°C noch immer äquivalent sein; es ergibt sich für die Konstante  $a_{\text{H}}^{\text{CH}_3}$  in den von uns betrachteten Fällen ein Wert zwischen 17 bis 27 Oe je nach der Spindichte auf C <sub>$\alpha$</sub> .

Die Regeln zur Interpretation der ESR.-Spektren von einfachen Alkyllradikalen (ohne Phenylsubstituenten) in festen Matrizen ( $\geq -196^\circ\text{C}$ ) können so formuliert werden:

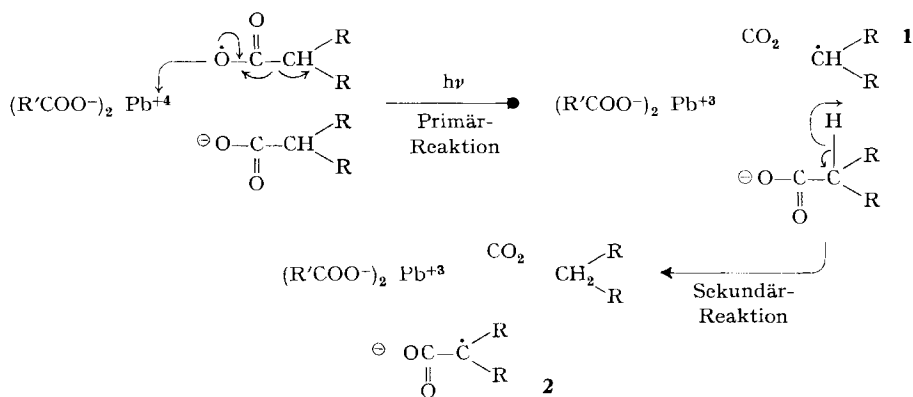
- 4) Die Radikale aus bestrahltem Bleitetraacetat können auch in gefrorenen Essigsäure-Lösungen beobachtet werden.
- 5) Über Einflüsse, die der Linienverbreiterung entgegenwirken, vgl. z. B. [14].

- a) In den Alkylradikalen tragen nur  $\alpha$ - und  $\beta$ -Protonen-HF-Wechselwirkung zu auflösbarer Linienstruktur bei.
- b) Die  $\alpha$ -Protonen und alle 3 Protonen einer  $\beta$ -CH<sub>3</sub>-Gruppe und eines der Protonen einer  $\beta$ -CH<sub>2</sub>R-Gruppe zeigen ähnliche Aufspaltungskonstanten (22–27 Gauss).
- c) Das andere Proton in der  $\beta$ -CH<sub>2</sub>R-Gruppe und das eine Proton in einer  $\beta$ -CHR<sub>2</sub>-Gruppe haben HF-Aufspaltungskonstanten von mehr als 40 Gauss ([10] [15]) (vgl. aber z. B. [16] für Ausnahmen).

Die relativen Intensitäten innerhalb der Hyperfeinmultiplette wurden näherungsweise aus den Binomialkoeffizienten berechnet, obschon diese Methode bei anisotropieverbreiterten Linien mit verschiedener Beeinflussung der einzelnen Komponenten nicht mehr streng gilt.

Wie bei der Aufnahme der Elektronenspinresonanz-Spektren von einfachen Bleitetraacylaten in gefrorenem Benzol (bei ca.  $-196^\circ\text{C}$ ) sofort ersichtlich wurde, lässt sich auch bei tiefen Temperaturen eine Umwandlung der zuerst gebildeten Radikale nicht völlig unterdrücken.

Dass es sich im übrigen bei diesen Primärradikalen nicht um  $\text{R}-\overset{\cdot}{\text{C}}\begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{O} \end{matrix}$  Radikale handeln kann, die durch Decarboxylierung in Sekundärradikale übergehen, wird durch die Grösse der beobachteten HF-Aufspaltungskonstanten nahegelegt, durch die relativ hohe freie Drehbarkeit (vergleiche z. B.  $\cdot\text{CH}_3$  mit  $\text{H}_3\text{C}-\overset{\cdot}{\text{C}}\begin{matrix} \text{O}^- \\ \diagup \\ \text{OH} \end{matrix}$  Radikalen [16]) und durch ihren  $g$ -Wert, der für einige der erwähnten Proben sorgfältig bestimmt wurde (Tabelle 4) und innerhalb der Fehlergrenzen mit bekannten Werten für Alkylradikale übereinstimmt (z. B. [9] [10]). Bei der Umwandlung der zuerst beobachteten in die sekundären Radikale musste es sich um eine Radikalreaktion handeln, die keine oder nur eine äusserst beschränkte Beweglichkeit der Molekeln verlangt. Es konnte also nur eine «intramolekulare» Reaktion (unter den mit demselben Bleiatom koordinierten Liganden) in Betracht gezogen werden. Die Sekundärreaktion trat bei allen Blei(IV)-Salzen auf, die in  $\alpha$ -Stellung zur Carboxylatgruppe ein Wasserstoffatom aufwiesen. Die ESR.-Spektren der Sekundärradikale zeigten jeweils eine Linie weniger als die Primärradikale. Wir glauben, dass es sich bei der Bildung der Sekundärradikale um folgende Reaktion handelt:



Das primäre Radikal **1** wandelt sich dabei in das sekundäre **2** um. Der höhere  $g$ -Wert der Sekundärradikale (Vergrößerung der Spinbahnkopplungskonstante) und die kleineren H-Aufspaltungskonstanten (Verringerung der Spindichte auf  $\dot{C}_\alpha$ ) deuten auf die Anlagerung einer Gruppe mit Heteroatom, in unserem Falle mit Sauerstoff, hin. (Eine Anlagerung von –OR ist ausgeschlossen, da die resultierende Spindichteveränderung viel grösser ausfiele [10].) Nicht nur die spektralen Daten sprechen für die Richtigkeit dieses Reaktionsschemas, sondern auch die Tatsache, dass das aus dem Blei(IV)-Salz der Methylmalonsäure gebildete primäre Radikal im ESR.-Spektrum dasselbe Signal (mit 5 Linien) zeigt wie das Sekundärradikal aus dem Bleitetrapropionat. Offenbar verlangt die Wasserstoffübertragung  $1 \rightarrow 2$  eine geringe Beweglichkeit der Acylgruppen in der Matrix. Bei der Bestrahlung von Bleitetraacetat erfolgt auch bei  $-196^\circ\text{C}$  die Bildung des Sekundärradikals so schnell, dass das Spektrum des primär entstandenen Methylradikals überhaupt nicht in reiner Form erhalten werden kann. Die Umwandlungsgeschwindigkeit des primären in das sekundäre Radikal nimmt aber bei Verlängerung der Alkylkette (Propionat, Butyrat, Valerianat, Önanthat, Palmitat) deutlich ab. Beim Palmitat ist bei  $-196^\circ\text{C}$  die Umwandlung selbst nach mehr als 100 Stunden noch nicht vollständig. Erwärmt man hingegen die Probe auf  $-100^\circ\text{C}$ , so erfolgt die Bildung des Sekundärradikals auch hier schnell. Die Geschwindigkeit des Umwandlungsprozesses  $1 \rightarrow 2$  ist also bis zu einem gewissen Grade von der Diffusionsgeschwindigkeit, d. h. von der Temperatur und Partikelgrösse, abhängig.

Bei der Bestrahlung von Bleitetrabenzolat in gefrorenem Benzol konnte kein ESR.-Signal beobachtet werden, obschon die präparative photolytische Zersetzung von Bleitetrabenzolat in Benzollösung bei Raumtemperatur durchaus gelingt, wenn auch die Zersetzungsgeschwindigkeit etwa zehnmal langsamer ist als bei Salzen tertiärer aliphatischer Carbonsäuren. Da das Hauptprodukt dieser Zersetzung Biphenyl darstellt, nehmen wir an, dass beim Bleitetrabenzolat die Zersetzung wie im oben angegebenen Schema verläuft, dass das gebildete Phenylradikal (entspr. **1**) in der Sekundärreaktion aber nicht wie bei den aliphatischen Carbonsäuren ein Wasserstoffatom abstrahiert, sondern sich an dem benachbarten Phenylring anlagert, was zu einer neuerlichen Decarboxylierung unter Bildung von Biphenyl und Blei(II)-Salz führt. Diese Sekundärreaktion scheint so schnell zu verlaufen, dass keine für die ESR.-Messung ausreichende Radikalkonzentration erreicht wird. Diese Reaktionsweise entspricht weitgehend dem Reaktionsablauf bei der thermischen Zersetzung von Benzoylperoxid, bei der die gebildeten Phenylradikale ebenfalls eine «induzierte» Zersetzung und Decarboxylierung bewirken [17].

Die Entstehung tertiärer Radikale nach Aufbewahrung einiger Proben während mehrerer Tage bei  $-196^\circ\text{C}$  (z. T. bei Önanthat und Valerianat) könnte auf Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel zurückzuführen sein.

In der folgenden Tabelle 3 sowie in den Figuren 4–22 sind die Resultate der ESR.-Messungen zusammengestellt. Die genaue Beschreibung der Aufnahmebedingungen findet sich im experimentellen Teil. In den Figuren ist jeweils die Linienposition und in Strichform die relative erwartete Intensität angegeben.

**D. Über das Auftreten und die Stabilität von Blei(III)-Acylaten.** – Bei der Photolyse der Blei(IV)-Salze in der festen Matrix entsteht gemäss dem angegebenen Zerfallsschema neben dem Primärradikal **1** ein Blei(III)-acylat, das ein ungepaartes



Tabelle 3. ESR.-Spektren der durch Bestrahlung von Blei (IV)-carboxylaten erzeugten Radikale

Fi- gur	Blei(IV)- Salz	Radikal	Zahl der Linien	Mittlere Linienbreite (Oe)	Relative Intensität (approx.)	$a_{H\alpha}$ (Oe)	$a_{Hg}$ (Oe)	Bemerkungen	Literatur
4		I $\dot{C}H_3$	4	3,0-3,5	1:3:3:1	$22,7 \pm 0,5$		$a_H$ schwach Matrix-abhängig $g$ (prim) = $2,0025 \pm 0,0003$	[18] [19] [9] [20]
5	Acetat	II $\dot{C}H_2-COO^\ominus$	3	$\sim 10,0$	1:2:1	$20,5-22,0$		starke Anisotro- pieverbreiterung und bei $-120^\circ C$ : Singlett unter- lagert	[21]
6		I $\dot{C}H_2CH_3$	$3 \times 4$	3,7-4,3	$\sim 1:2:3:1:6$ $3:3:6:1:3:2:1$	$19,5-21,0$	$26,0 \pm 0,7$	immer Überlage- rung mit sek. Radikal	[22] [9] [20]
7	Propionat	II $\dot{C}H_3\dot{C}H-COO^\ominus$	5	7,0-9,0	1:4:6:4:1		$24,3 \pm 0,5$	Aufspaltungs- konst. als mittl. Wert aus Ab- stand d. äusser- sten Wende- punkte berechnet	[23] und Zitate darin



8	I $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$	8	8,0-10,0	$\sim 1:7:21:35$ 35:21:7:1	23,7 ± 0,8	Aufspaltungs- konst. aus Mittel der Aufspaltung zw. einzelnen Liniengruppen: $g$ (prim.) = 2,0025 ± 0,0003 (Benzolmatrix)	[12]
9	II $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}-\text{COO}^\ominus \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	7	5,0 ± 0,5 (-150°)	1:6:15:20:15: 6:1	21,6 ± 0,5	$g$ (sek.) = 2,0032 ± 0,0003 (Benzolmatrix)	[24]
10	Pivalat $(\text{CH}_3)_3\dot{\text{C}}$	10	4,1-5,5	1:9:36:84:126: 126:84:36:9:1	22,6 ± 0,5		[23] [25] [26]
11	$\alpha$ -Phenyl- isobutytrat $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{C} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	7 × 4	Phenyl: 3,5 ± 0,5	1:6:15:20:15:6:1 $\bar{a}\text{H}^-$ je aufgespalten in 1:3:3:1 4,9 ± 0,5	17,5 ± 0,8		[27]
12	Methyl- malonat II $\text{OOC}-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{COO}^\ominus$	5	10,0 ● 1	1:4:6:4:1	24,6 ± 1,5	Identisch mit sek. Radikal des Propionats	[23]
13	I $\dot{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$	4	33,0 ± 0,5	1:3:3:1	24,0 ± 0,8	gut ausgebildet erst oberhalb -50° C	[28]
14	II $\text{OOC}-\dot{\text{C}}\text{HCH}_2(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$	6	10-14 exp. (20-21 für graph. Rekonstruktion)	1:3:4:4:3:1	$a_{\text{H}\beta_1} \approx a_{\text{H}\alpha}$ $a_{\text{H}\beta_2} \approx 2 a_{\text{H}\beta_1}$	Graph. Rekon- struktion mit Gauss'scher Linienform	[26]
14	II $\text{OOC}-\dot{\text{C}}\text{HCH}_2(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$	5	≈ 20 (-100°) (Graph. Rekonstr.)	1:2:2:2:1	$a_{\text{H}\beta_1} \approx a_{\text{H}\alpha}$ $a_{\text{H}\beta_2} \approx a_{\text{H}\beta_1}$	kein tert. Signal	[26]

Tabelle 3 (Schluss)

Fi- gur Salz	Blei(IV)- Radikal	Zahl der Linien	Mittlere Linienbreite (Oe)	Relative Intensität (approx.)	$a_{Hz}$ (Oe)	$a_{H\beta}$ (Oe)	Bemerkungen	Literatur
15	I $\dot{C}H_2CH_2(CH_2)_3CH_3$ — Önanthant	6	19,5–20,5 (Graph. Rekonstr.)	wie zu Fig. 13	20,5–21,5	wie zu Fig. 13		wie zu Fig. 13 und 14
16	II $\ominus OOC-\dot{C}H-CH_2(CH_2)_3-CH_3$	5	wie Fig. 14	wie zu Fig. 14	wie zu Fig. 14	wie zu Fig. 14	Zusätzlich tert. Signal: Singlett [30]	
17	I $\dot{C}H_2CH_2CH_2CH_3$ — Valerianat	6	wie Fig. 13	wie zu Fig. 13	21–22	wie zu Fig. 13		wie zu Fig. 13 und 14
18	II $\ominus OOC-\dot{C}HCH_2CH_2-CH_3$ (–160°)	5	wie Fig. 14	wie zu Fig. 14	wie zu Fig. 14	wie zu Fig. 14	Zusätzlich tert. Signal: Singlett [30]	
19	I $\dot{C}H_2CH_2CH_3$ — Butyrat	6	6,0–8,5	wie zu Fig. 13	22,5 ± 0,5	wie zu Fig. 13	Linienform nicht einheitlich	wie zu Fig. 13 und 14
20	II $\ominus OOC-\dot{C}H-CH_2-CH_3$	5	wie Fig. 14	wie zu Fig. 14	21,5 ± 1,5	wie zu Fig. 14		
21	I 	6	Zentral: 5,8 ± 1 Flanken: 12,5 ± 1	5,8 ± 1 zwischen 1:1:4:4:1:1 und 1:1:2:2:1:1	20,4 ± 0,5	$a_{H\beta_1} = 41,5$ ± 1 [ $a_{H\beta_2} = 7,1$ ± 1 tert.]	Linienbreite Variation be- ruht auf lang- samer Inter- conversion	[18] [25] [26] [29] [23] [30]
22	Cyclo- hexyl- carboxylat II 	3	Zentral: 6,5 ± 1 Flanken: 12,5 ± 1	6,5 ± 1 zwischen 1:4:1 und 1:2:1	—	$a_{H\beta_1} = 33,5$ ± 1 $a_{H\beta_2} = 8,3$ ± 1		[30]

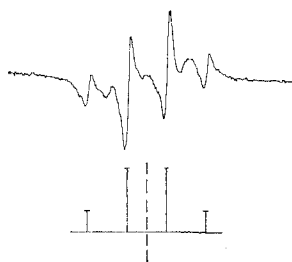


Fig. 4. *Primärsignal*,  $\cdot\text{CH}_3$ ,  
nach einigen Min. Bestrahlung von  $\text{Pb}^{\text{IV}}(\text{OOCCH}_3)_4$  bei  
 $-196^\circ\text{C}$  (Sekundärsignal unterlagert)

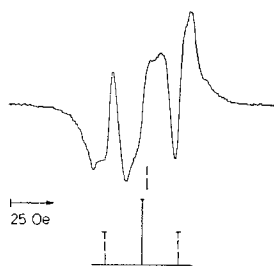


Fig. 5. *Sekundärsignal* von Probe der Fig. 4  
nach einigen Stunden im Dunkeln bei  $-196^\circ\text{C}$

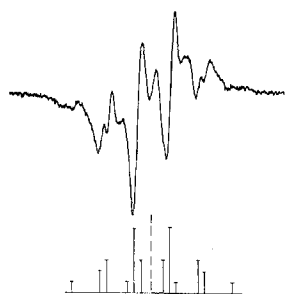


Fig. 6. *Primärsignal*,  $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ ,  
nach einigen Min. Bestrahlung von  $\text{Pb}^{\text{IV}}(\text{OOC}-\text{C}_2\text{H}_5)_4$   
bei  $-196^\circ\text{C}$

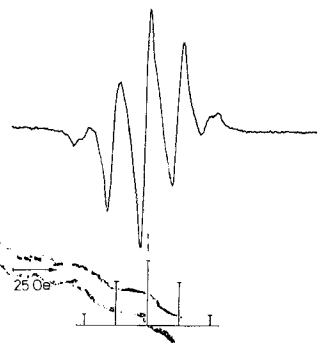


Fig. 7. *Sekundärsignal* von Probe der Fig. 6  
nach Aufbewahrung im Dunkeln bei  $-196^\circ\text{C}$

Elektron am Blei aufweisen sollte. Würde das Blei(III) rein ionisch in kubischer Umgebung als  $\text{Pb}^{3+}$  mit einem  $6s$ -Elektron vorliegen, so sollte das ESR.-Signal der geradzahligen Isotopen ( $\approx 80\%$ ) in der Nähe von  $g = 2$  ohne eine ungewöhnliche Verbreiterung erscheinen, während das ungeradzahlige Isotop  $\text{Pb}^{207}$  mit Kernspin  $1/2$  infolge

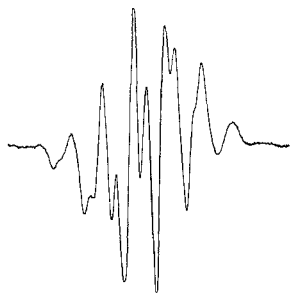


Fig. 8. Primärsignal,  $\dot{H}C(CH_3)_2$ ,  
n. einigen Min. Bestrahlung v.  $Pb^{IV}(OOC-CH_2(CH_3)_2)_4$   
bei  $-196^\circ C$  (Sekundärsignal von Anfang an stark aus-  
gebildet)

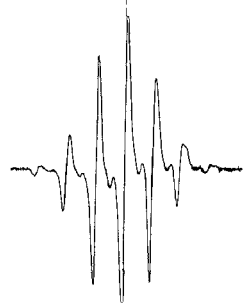
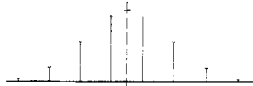


Fig. 9. Sekundärsignal von Probe der Fig. 8  
kurz nach Bestrahlungsende, bei  $-150^\circ C$

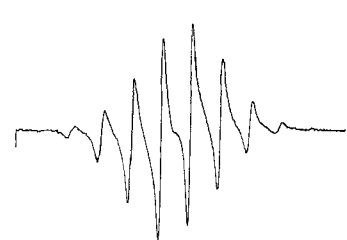
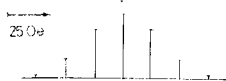


Fig. 10. Primärsignal,  $\cdot C(CH_3)_3$ ,  
nach kurzer Bestrahlung von  $Pb^{IV}(OOC(CH_3)_3)_4$  bei  
 $-196^\circ C$ ; es bildet sich kein Sekundärradikal

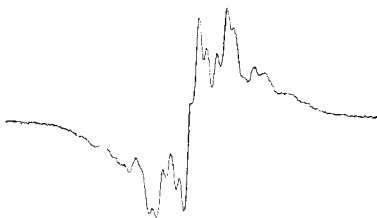
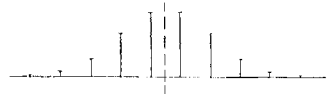
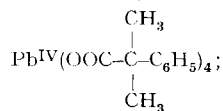


Fig. 11. Primärsignal,  $\dot{C}(CH_3)_2$ ,  
nach einigen Min. Bestrahlung von



es bildet sich kein Sekundärradikal

250e

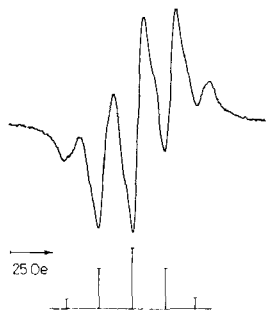
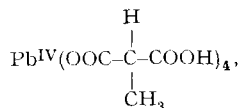


Fig. 12. Primärsignal  $\cdot\overset{\text{H}}{\underset{\text{COOH}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$   
nach 45' Bestrahlung von



$-196^\circ\text{C}$ ; Primärsignalf orm gleich wie Sekundärsignal von  $\text{Pb}^{\text{IV}}(\text{OOC}-\text{C}_2\text{H}_5)_4$

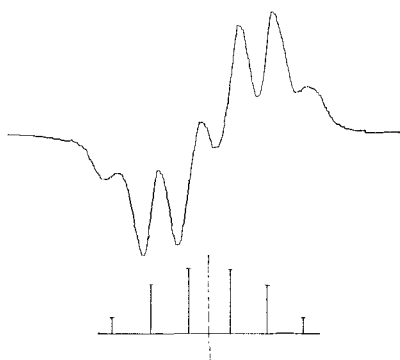


Fig. 13. Primärsignal  $\cdot\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$   
nach 40' Bestrahlung von  $\text{Pb}^{\text{IV}}(\text{OOCCH}_2(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3)_4$

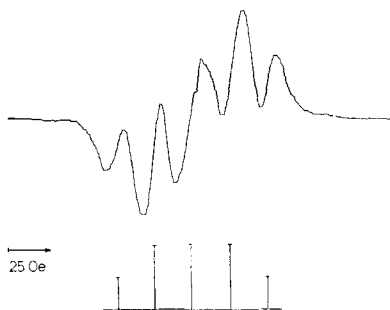


Fig. 14. Sekundärsignal von Probe der Fig. 13  
nach Aufwärmen auf  $-100^\circ\text{C}$

sehr hoher Null-Feldaufspaltung (vgl. zur Abschätzung z.B. [31]:  $\text{Cs}^\circ$ ,  $\text{Bi}^{4+}$ -HF-Struktur, [32]:  $\text{Cd}^{1+}$  und [33]:  $\text{Sn}^{3+}$ , ESR.-Spektren) eine schwächere Linie ( $\sim 20\%$ ) etwa bei doppeltem Feld aufweisen müsste. Diese Signale wurden trotz sorgfältiger Suche über einen weiten  $g$ -Bereich nicht gefunden. Die Erklärung dafür kann verschiedener Art sein. Wenn die Blei(III)-Verbindung genügend stabil vorläge, so müsste sich Blei(III) in seine niedrigsymmetrische Umgebung einpassen. Um dies zu ermöglichen, müssten  $6p$ - bzw.  $5d$ -Zustände (Anhebung eines  $5d$ -Elektrons) mitwirken. Dies würde wahrscheinlich zu einer hohen  $g$ -Anisotropie führen (vgl. z.B. [34]), so dass das so verbreiterte Signal der ungeordnet in der Matrix vorliegenden Blei(III)-

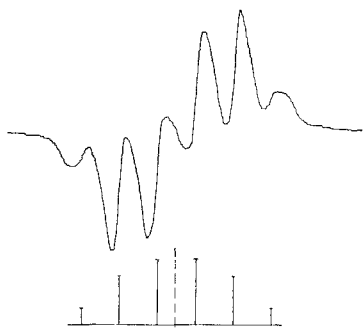


Fig. 15. *Primärsignal*  $\cdot\text{CH}_2\text{-CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$   
nach 35' Bestrahlung von  $\text{Pb}^{\text{IV}}(\text{OOC}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3)_4$  bei  
 $-196^\circ\text{C}$

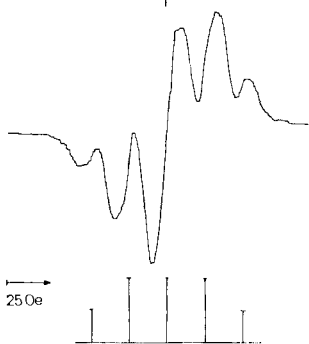


Fig. 16. *Sekundärsignal* von Probe der Fig. 15  
nach Aufwärmen auf  $-145^\circ\text{C}$

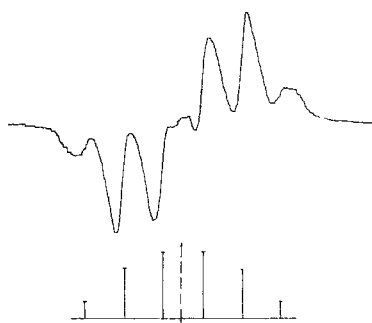


Fig. 17. *Primärsignal*  $\cdot\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$   
n. einigen Min. Bestrahlung v.  $\text{Pb}^{\text{IV}}(\text{OOC}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_4$ ,  
 $-196^\circ\text{C}$

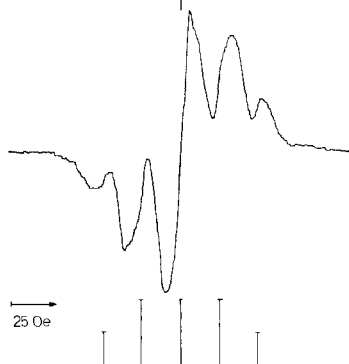


Fig. 18. *Sekundärsignal* von Probe der Fig. 17,  
nach Aufwärmen auf  $-160^\circ\text{C}$

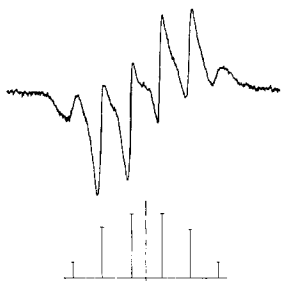


Fig. 19. *Primärsignal*,  $\cdot\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ,  
nach 20' Bestrahlung von  $\text{Pb}^{\text{IV}}(\text{OOC}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)_4$ ,  
 $-196^\circ\text{C}$

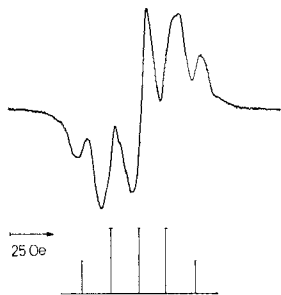


Fig. 20. *Sekundärsignal* von Probe der Fig. 19  
nach Aufbewahren bei  $-196^\circ\text{C}$  und Aufwärmen auf  
 $-170^\circ\text{C}$ .

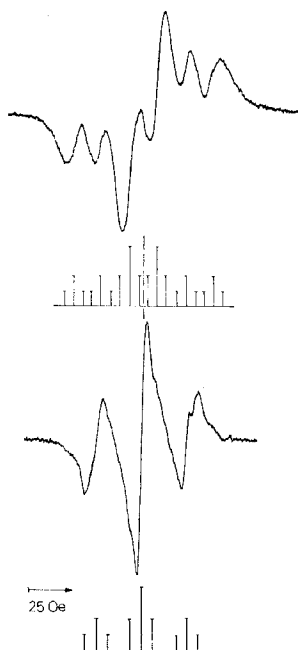



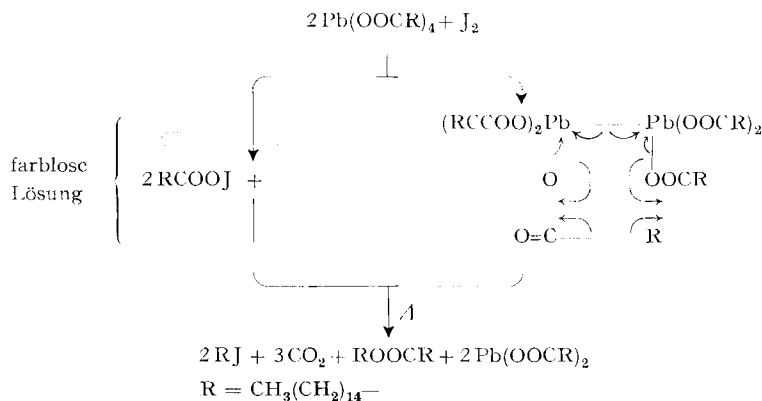
Fig. 21. *Primärsignal*,   
nach 6' Bestrahlung von  $\text{Pb}^{\text{IV}} \left( \text{OOC} \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{---} \end{array} \text{Cyclohexyl} \right)_4$ ,  
 $-196^\circ\text{C}$  (Die Konstruktion der erwarteten Linien-  
intensität beruht auf der Annahme langsamer Inter-  
konversion: [30].)

Fig. 22. *Sekundärsignal* von Probe der Fig. 21  
nach Aufwärmen auf  $-110^\circ\text{C}$  (erwartete Linieninten-  
sitäten: [30])

Spezies nicht mehr feststellbar wäre. Andererseits könnte die Nichtbeobachtbarkeit der  $\text{Pb}(\text{III})$ -Signale auch in einer weiteren, sehr schnellen Zersetzung zu  $\text{Pb}^{\text{II}}$ -Salz,  $\text{CO}_2$  und ein weiteres Primärradikal **1** oder in einer Dimerisierung der Blei(III)-acrylate

begründet sein<sup>6</sup>). Es scheint nicht ausgeschlossen, dass die photochemische Zersetzung nicht in monomeren Blei(IV)-acylaten, sondern in Komplexen erfolgt, die zwei Bleitetraacylatmolekeln enthalten, so dass die Zersetzung zu einem dimeren Bleitriacylat unter gleichzeitiger Bildung von Kohlendioxid und zwei Primärradikalen führt<sup>7</sup>). Blei(III)-Verbindungen existieren nicht in monomerer Form; z. B. Tricyclohexylblei dimerisiert sich spontan zum diamagnetischen Hexacyclohexyl-diblei [36]. NORMAN & POUSTIE [4] haben kürzlich durch osmometrische Messungen an 0,1–0,2 M Bleitetraacetat-Lösungen in Essigsäure-Natriumacetat deutliche Hinweise auf bimolekulare Blei(IV)-acetat-Komplexe erhalten, deren Existenz wir aus dem Reaktionsverhalten von Bleitetraacylaten schon früher vermutet hatten. Da unsere ESR.-Messungen im gleichen Konzentrationsbereich (im weniger gut solvatisierenden Lösungsmittel Benzol) durchgeführt wurden, wäre die Zersetzung solcher Komplexe zu dimeren Bleitriacylaten durchaus möglich.

Bei den Reaktionen, die das Auftreten dimerer Blei(III)-acylate nahelegten, handelt es sich vor allem um die Befunde von BACHMANN [37], der bei der Behandlung von 2 Moläquivalenten Bleitetrapalmitat in Tetrachloräthan mit einem Moläquivalent Jod bei 60–70° eine farblose, «klare» Lösung erhielt, ohne dass CO<sub>2</sub>-Entwicklung beobachtet oder das in diesem Medium unlösliche Blei(II)-palmitat ausfiel. Beim weiteren Erwärmen entstanden dann 3 Moläquivalente CO<sub>2</sub>, 2 Moläquivalente unlösliches Blei(II)-palmitat, 2 Moläquivalente Pentadecyljodid und 1 Moläquivalent Pentadecylpalmitat. Diese Befunde lassen sich mit folgender Reaktionsfolge erklären:



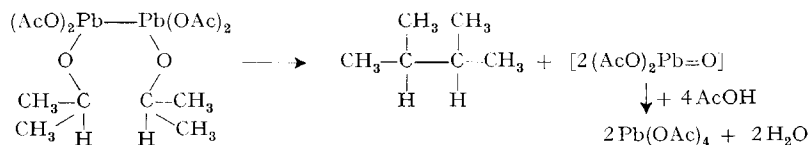
Dass bei der Behandlung von Alkoholen mit Bleitetraacetat gelegentlich *Reduktions*-Produkte, nämlich Kohlenwasserstoffe mit gleicher Kohlenstoffzahl, wie die verwendeten Alkohole und dimere Kohlenwasserstoffe auftreten [38] [39], weist eben-

<sup>6</sup>) Die kürzlich veröffentlichten Befunde von JANZEN & BLACKBURN [35] über das Abfangen verschiedener Radikale mit Phenyl-*t*-butylnitron (PBN) geben allerdings keinen Hinweis auf das Auftreten freier Blei(III)-acetat-Radikale bei der Zersetzung von Bleitetraacetat. Der Schluss, dass diese Radikale kurzlebiger als Acetoxyradikale sein sollen, setzt allerdings voraus, dass Blei(III)-acetat-Radikale in gleicher Weise und Geschwindigkeit von PBN abgefangen werden wie Acetoxyradikale, wofür keine experimentellen Hinweise vorliegen. Es wäre durchaus möglich, dass Blei(III)-acetat (wie Blei(IV)-acetat) mit PBN das nachgewiesene Acetoxyradikal-Addukt und Bleidiacetat gäbe.

<sup>7</sup>) Noch wahrscheinlicher ist diese Zersetzung bei der Bestrahlung von Bleitetraacylat-Kristallen.

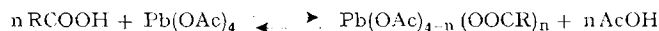


falls auf die Existenz von Blei(III)-Zwischenprodukten hin, die relativ leicht zu Blei(IV)-Verbindungen oxydiert werden können (während die Oxydation von Blei(II)-acetat selbst durch Blei(IV) nicht gelingt [40]). Insbesondere die reduktive Dimerisierung, welche bei der Bleitetraacetat-Oxydation von *n*-Propanol zu Hexan (7%) und beim Isopropanol zu 2,3-Dimethylbutan (4%) führte [39], lässt sich über dimere Blei(III)-alkohole erklären:



**E. Die Produkte der Decarboxylierung von Blei(IV)-Carboxylaten.** – Seit der Inangriffnahme unserer Untersuchungen sind eine grosse Zahl von Arbeiten erschienen [3] [41], die sich mit der präparativen Anwendung und dem Mechanismus der Decarboxylierung von Carbonsäuren mit Bleitetraacetat befassen. Die Resultate dieser Untersuchungen decken sich im wesentlichen mit den obigen Befunden. Insbesondere konnte auf indirektem Wege die Radikalzwischenstufe, die wir mit Elektros spinresonanz direkt nachweisen konnten, wahrscheinlich gemacht werden.

Es soll in diesem Zusammenhang nur noch auf die Zersetzung *reiner* Bleitetraacyle hin gewiesen werden, da sich die Resultate dieser Zersetzungen in gewisser Hinsicht von den Resultaten der Decarboxylierung von Carbonsäuren mit Bleitetraacetat unterscheiden könnten. Da die verschiedenen gemischten Blei(IV)-acyle, wie sie bei der Einwirkung von Carbonsäure auf Bleitetraacetat gemäss der Gleichung



entstehen, *a priori* nicht das gleiche Verhalten<sup>8)</sup> wie Blei(IV)-acyle mit vier gleichen Acylresten zeigen müssen, schien uns eine Untersuchung der Zersetzung von reinen Blei(IV)-acylaten notwendig.

Für orientierende Versuche wurden Blei(IV)-Salze von zwei Carbonsäuren verschiedener Typen gewählt: das Salz der  $\alpha,\alpha$ -Dimethylphenyllessigsäure, das ein leicht oxydierbares Benzylradikal und über das Carbonium ein stabiles Olefin liefert, und das Adamantan-1-carboxylat, das nach Radikaldecarboxylierung zum nicht planaren Adamantylradikal und durch Oxydation zu einem Brückenkopf-Carbonium führt. Blei(IV)- $\alpha,\alpha$ -dimethylphenylacetat wurde durch Erhitzen der Kristalle, Erhitzen in Cyclohexan und Bestrahlen mit ultraviolettem Licht (> 280 nm) zersetzt. Die Resultate sind in der Tabelle 4 zusammengestellt. Zum Vergleich sind KOCH's [3] Resultate der Decarboxylierung mit Bleitetraacetat in Benzol angegeben.

Im Hinblick auf die Leichtigkeit der Bildung von  $\alpha$ -Methylstyrol aus Dimethylphenylcarbinol und seiner Ester [3] sind die Unterschiede nicht signifikant, da unter unsern Aufarbeitungs- und Analysenbedingungen solche Ester in  $\alpha$ -Methylstyrol übergehen. Bei tertiären Carbonsäuren ist also kein Unterschied zwischen der Zersetzung der reinen Blei(IV)-carboxylate und der Decarboxylierung der Säure mit überschüssigem Bleitetraacetat zu beobachten.

<sup>8)</sup> Dies trifft mit Sicherheit für die Produkte aus Alkoholen und Bleitetraacetat zu (vgl. eine spätere Mitteilung).

Tabelle 4. *Oxydative Decarboxylierung von Blei(IV)- $\alpha$ -phenylisobutyryl*

		Pb(II)-Salz	Säure	$\alpha$ -Methylstyrol	Ester	Cumol	
Pb(IV)-Salz	Kristalle thermisch	}	93%	100%	92%	–	< 0,1%
	in Cyclohexan thermisch		100%	64%	55%	–	< 0,1%
	in Cyclohexan h $\nu$		100%	51%	100%	–	Spuren
Säure + Pb(OAc) <sub>4</sub>	in Benzol thermisch	}			13%	65%	0
	in Benzol h $\nu$				12%	78%	0,5%

Bei der photolytischen Zersetzung des Blei(IV)-(adamantan-1-carboxylats) (das thermisch bis ca. 300° stabil ist) in Benzol entstand als Hauptprodukt Adamantan-1-carboxylat, neben (1-?)-Phenyladamantan und Spuren Bisadamantyl.

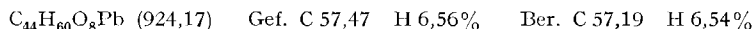
Die photolytische Decarboxylierung von Pb(IV)-carboxylaten liefert (wie schon KOCHI [3] bemerkte) im allgemeinen höhere Ausbeuten an Decarboxylierungsprodukten als die thermische. Wir führen dies auf die spezifische Anregung der Ein-Elektron-Übertragung zurück. Wie unsere Versuche zeigen, ist die photochemische Methode nicht nur der milden Reaktionsbedingungen wegen vorzuziehen, sondern sie kann auch bei thermisch stabilen Blei(IV)-Salzen Anwendung finden.

### Experimenteller Teil

**1. Herstellung der Bleitetraacylate aus Bleitetraacetat.** – *Methode A:* Zu einer Lösung von ca. 44 mMol Carbonsäure in 100–200 ml Benzol gab man 10 mMol Bleitetraacetat und dampfte die Lösung bei 30° Badtemperatur im Wasserstrahlvakuum unter Feuchtigkeitsausschluss im Rotationsverdampfer (bei lichtempfindlichen Blei(IV)-salzen im Dunkeln) ein. Der Rückstand wurde mit wasserfreiem Benzol versetzt und die Lösung nochmals wie oben eingedampft. Dann wurde in Benzol aufgenommen, filtriert und das Bleisalz entweder durch Pentanzugabe gefällt oder nach dem Einengen der Benzollösung im Vakuum durch Zusatz von Pentan kristallisiert oder das Filtrat im Vakuum zur Trocknung eingedampft.

*Methode B:* Zu einer Lösung von 1 mMol Bleitetraacetat in 20 ml wasserfreiem Benzol gab man 4,1 mMol Carbonsäure, fror die Lösung, sobald alle Säure gelöst war, durch Eintauchen in flüssigen Stickstoff und lyophilisierte sie im Dunkeln bei 0,05 Torr.

Das nach der Methode B hergestellte stabile Bleitetra-(1-adamantylcarboxylat) wurde aus Benzol-Pentan umkristallisiert und analysiert. Bei schnellem Erhitzen zersetzt sich das Salz erst oberhalb 330°, bei langsamem Erhitzen tritt ab 290° Zersetzung ein.



*Methode C* (bei schwerlöslichen Säuren, die leicht zersetzliche Pb<sup>IV</sup>-Salze liefern): 800 mg Bleitetraacetat (im Hochvakuum getrocknet) und 240 mg Methylmalonsäure wurden in 250 ml wasserfreiem Benzol 8,5 Std. im Dunkeln bei 20–25° gerührt. Durch Filtration wurden 763 mg eines kristallisierten, schwerlöslichen Pb<sup>IV</sup>-Salzes isoliert, das sich am Licht und mit Feuchtigkeit schnell zersetzt.

**2. Aufnahme der ESR.-Spektren.** – Untersucht wurden Benzollösungen (0,08M) der Blei(IV)-Salze. 1 ml einer Lösung der Substanz wurde in einem Spezialkölbchen entgast (bis zu einem Enddruck von  $\sim 0,25 \cdot 10^{-4}$  Torr; ausgefroren), um die ESR.-Messung unbeeinträchtigt von Störungen durch gelösten Sauerstoff durchführen zu können. Sobald die Substanz gelöst ist, wird ihre

Zerfallsgeschwindigkeit stark erhöht. Die notwendige Zeitspanne von einigen Stunden von der Probenherstellung bis zur Messung beeinflusste das erreichbare Signal zu Rauschverhältnis in ungünstigem Sinn. Immerhin konnten auch für die empfindlichsten Substanzen befriedigende Signale erhalten werden.

Die entgasten Lösungen wurden unter Vakuum in ein an das Kölbchen angeschmolzenes Quarzrohr von  $\varnothing_i = 3$  mm übergeführt und dieses eingetaucht in das mit flüssigem Stickstoff gefüllte Quarzmessdewar der Doppelcavity einer VARIAN-4501-ESR-(100 kHz)-Apparatur mit Fieldial. Die Probe mit einem empfindlichen Volumen von  $100 \text{ mm}^3$  konnte direkt durch einen Filter WG 6 (SCHOTT, 2 mm, 10% bei  $280 \text{ m}\mu$ ) im Hohlraumresonator mit Licht eines PHILIPS-Brenners HPK, 125 WR oder SP 500 bestrahlt werden (s. Fig. 23).

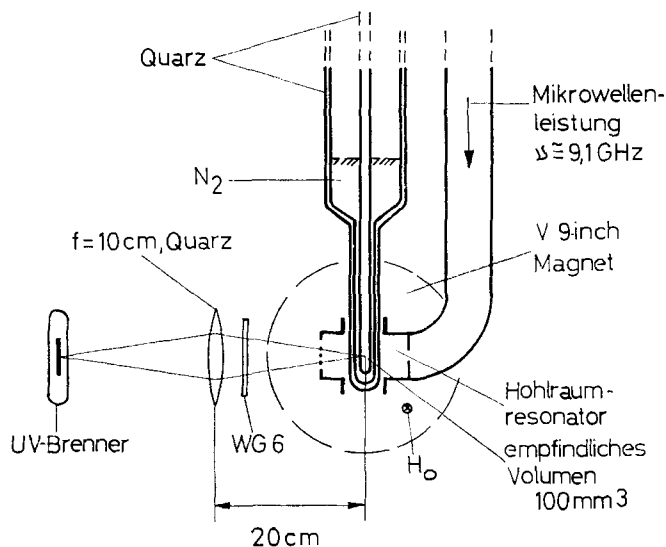


Fig. 23

Die Feldeichung erfolgte mit FREMY's Salz ( $g = 2,0055$ ) oder Tetracen-Kation ( $g = 2,0025$ ). Zur  $g$ -Wert-Bestimmung wurde die Felddifferenz zwischen Mess- und Vergleichsprobe berücksichtigt. Der Einfluss der Verschiebung 2. Ordnung wurde abgeschätzt.

Die Spektren wurden meist während der Bestrahlung registriert. Mit der vorliegenden Anordnung und für die angegebenen Konzentrationen der Substanzen erreichte die Signalhöhe nach etwa 5 Min. Bestrahlung  $\frac{1}{3}$  bis  $\frac{1}{2}$  des Wertes, der nach 30 Min. erreicht war. Nach 1 Std. Bestrahlungsdauer wurde immer noch ein leichtes Ansteigen der Signalintensität beobachtet. Beste Signale, ohne wesentliche Sättigungseffekte, ergaben sich bei einer auf den Hohlraum eingestrahlten Mikrowellenleistung von 2 mW.

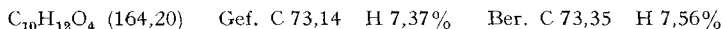
Benzol allein zeigt auch ohne Filter bei  $-196^\circ \text{C}$ , wenn sorgfältig gereinigt und entgast, bei einstündiger Bestrahlung kein Signal. Ebenso fand sich in keiner der entgasten Lösungen ohne UV.-Bestrahlung ein erkennbares Signal.

### 3. Zersetzung von Blei(IV)-acylalten

A) *Zersetzung von Blei(IV)- $\alpha$ -phenylisobutyrat*. – a) *In Substanz*: 1,275 g des gelben Blei(IV)- $\alpha$ -phenylisobutyrate (1,48 mMol) wurde bei 0,1 Torr Druck langsam in einem Kugelrohr mit vorgelegter Falle ( $-70^\circ$ ) erwärmt. Zwischen  $60^\circ$  und  $70^\circ$  trat spontan Zersetzung ein<sup>9)</sup>, wobei die gelbe Farbe der Kristalle verschwand und ein weisser kristalliner Rückstand (741 mg) (93% d. Th.) von

<sup>9)</sup> Unter analogen Bedingungen zersetzten sich Bleitetraacetat bei  $170$ – $180^\circ$  und Bleitetrapivalat bei  $120$ – $130^\circ$ . Die Produkte wurden nicht analysiert.

Blei(II)- $\alpha$ -phenylisobutyrat zurückblieb. Im Kugelrohr kondensierten sich 244 mg Öl, das beim Abkühlen kristallisierte: Smp. 70–73°. Nach IR. und Analyse (aus Pentan krist.: Smp. 73–75°) handelt es sich dabei um  $\alpha$ -Phenylisobuttersäure. Ausbeute roh: 100%.



In der Kühlfalle hatten sich 190 mg eines ebenfalls kristallisierten Destillats kondensiert. Es bestand gemäss gas-chromatographischer Analyse zu 84,7% aus  $\alpha$ -Methylstyrol (d.h. 161 mg oder 92% d. Th.) (Identifikation: Vergleich mit authentischem Material in Bezug auf Retentionszeit, IR.- und UV.-Spektrum). Das Destillat enthielt keine gas-chromatographisch nachweisbare Menge von Cumol (< 0,1%).

b) *In Cyclohexan-Lösung*: 1,00 g Bleitetra- $\alpha$ -phenylisobutyrat wurden in 300 ml Cyclohexan gelöst und die gelbe Lösung in ein Ölbad von 80° eingetaucht. Kurz nachdem der Siedepunkt erreicht war, trat Entfärbung ein und ein weisser Niederschlag fiel aus. Nach Kühlen der Mischung während 1 Std. in Eis wurde abgesaugt: 633 mg (102%) Blei(II)-Salz. Das Filtrat wurde durch Destillation durch eine VIGREUX-Kolonne auf ca. 50 ml konzentriert. Dann wurde mit 0,1N Natronlauge extrahiert und die Säure durch Ansäuern mit 2N Schwefelsäure und Äther-Extraktion gewonnen. Man erhielt 121 mg (64%)  $\alpha$ -Phenylisobuttersäure, welche durch ihr IR.-Spektrum identifiziert wurde.

Durch weitere Konzentration der Cyclohexan-Lösung erhielt man schliesslich einen Rückstand, der nach gas-chromatographischer Analyse neben flüchtigen Anteilen (hauptsächlich Cyclohexan) ca. 75 mg (55%)  $\alpha$ -Methylstyrol, aber keine nachweisbare Menge Cumol enthielt.

c) *Photolytische Zersetzung in Cyclohexan*: Eine Lösung von 1,0 g Bleitetra- $\alpha$ -phenylisobutyrat in 250 ml Cyclohexan wurde mit einer zentral angeordneten, wassergekühlten Quecksilberhochdrucklampe (HANAU Q81, 70 Watt) durch Pyrex bei 16° bestrahlt. Nach 15 Min. war die Lösung farblos. Sie wurde auf 0° gekühlt und filtriert. Man erhielt 631 mg Blei(II)-Salz (102%). Das Filtrat wurde wie oben angegeben auf ca. 15 ml. konzentriert und in saure und neutrale Anteile getrennt. Man erhielt 88 mg (51%)  $\alpha$ -Phenylisobuttersäure (identifiziert durch IR.) und einen Neutralteil, der nach gas-chromatographischer Analyse 118 mg (100%)  $\alpha$ -Methylstyrol und höchstens Spuren Cumol enthielt.

B) *Zersetzung von Bleitetra- $\alpha$ -phenylisobutyrat in Benzol*: Eine Lösung von 1,5 g Bleitetra- $\alpha$ -phenylisobutyrat in 150 ml Benzol wurde in einem Belichtungsgefäss durch einen zentralen wassergekühlten Pyrex-Filter mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (HANAU Q81, 70 Watt) 100 Min. bei 15° belichtet. Nach dieser Zeit war das vierwertige Blei verschwunden, wobei nur eine kleine Menge eines flockigen Niederschlags entstand (Bleidibenzoat ist löslich in Benzol). Das klare Filtrat wurde bei Normaldruck auf ein kleines Volumen eingedampft und mit 80 ml Äther versetzt. Man erhielt 705 mg (72,5%) Bleidibenzoat.

Das Filtrat wurde zweimal mit gesättigtem Natriumhydrogencarbonat extrahiert und die Extrakte nach Ansäuern mit konzentrierter Salzsäure mit Methylchlorid extrahiert. Aus den Extrakten erhielt man 317 mg (120%) Benzoesäure; da die Fällung des Bleidibenzoats unvollständig war, stammte ein Teil der Benzoesäure aus dem Blei(II)-Salz. Die Säure wurde durch Smp. und IR.-Spektrum charakterisiert.

Aus der Ätherlösung wurden nach dem Eindampfen bei Normaldruck 342 mg eines Neutralproduktes isoliert. Dieses wurde bei 60°/0,01 Torr sublimiert. Neben einem flüchtigen Anteil, der nach gas-chromatographischer und IR.-Analyse ca. 135 mg Diphenyl enthielt, blieben 130 mg eines nicht charakterisierten Rückstandes übrig.

C) *Photo-Zersetzung von Pb<sup>IV</sup>-(adamantan-1-carboxylat)*. 601 mg Blei(IV)-(adamantan-1-carboxylat) wurde unter Erwärmen in 120 ml wasserfreiem Benzol gelöst und durch einen zentral angeordneten wassergekühlten Pyrexmantel mit einer Quecksilberhochdrucklampe (HANAU Q81, 70 Watt) 15 Min. bei 10° bestrahlt. Dann war mit Kaliumjodid-Stärke kein Pb<sup>IV</sup> mehr nachweisbar. Die klare, farblose Lösung wurde im Wasserstrahlvakuum eingedampft und der erhaltene weisse Rückstand mit 40 ml eines Gemisches aus Methylchlorid und Hexan verrührt. Dann wurde filtriert und der Filterrückstand mit Hexan gewaschen. Es blieben 327 mg (88%) Blei(II)-adamantancarboxylat zurück, welches in Methylchlorid löslich ist.

Aus dem Filtrat erhielt man 256 mg eines Rückstandes, der in Benzol gelöst wurde. Diese Lösung wurde zur Abtrennung von freier Säure mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung geschüttelt (wobei das Na-Salz zum grossen Teil ausfiel), dann mit Wasser. Die wässrigen Extrakte

wurden mit Benzol nachextrahiert. Aus der Benzollösung erhielt man 140 mg Neutralprodukt, das nach Gas-Chromatogramm aus 4 Komponenten bestand.

Durch fraktionierte Sublimation bei 0,005 Torr konnten zwei davon in reiner Form isoliert werden. Bei ca. 80–100° sublimierten ca. 10 mg einer leicht flüchtigen, gas-chromatographisch einheitlichen Verbindung vom Smp. 79–81°, der auf Grund des Massenspektrums ( $M^+$  212, weitere Pike bei  $m/e$  169, 155, (135)) die Struktur eines Phenyladamantans, sehr wahrscheinlich des 1-Phenyladamantans zukommt. IR.-Banden bei 6,27; 6,62; 6,95; 7,48; 7,63; 9,09; 9,31; 9,80 und 10,26  $\mu$ .

Zwischen 100 und 180° bei 0,005 Torr sublimierten ca. 100 mg eines kristallinen Gemisches. Durch Kristallisation aus Äther-Pentan und Äther-Methanol gewann man ca. 63 mg Kristalle, die bei nochmaliger Sublimation bei 165–190° sublimierten und sich bei Erhitzen unter Normaldruck bei 130° umwandelten, dann langsam sublimierten und sich bei 240° zu zersetzen begannen. Der Verbindung kommt auf Grund von Analyse, Kernresonanz- und Massenspektren die Struktur der 1-Adamantyl-adamantan-1-carbonsäure zu. IR.-Banden ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) bei 5,88; 6,90; 9,47; 7,52; 7,58; 8,14; 8,46; 9,08; 9,26; 9,44; 10,34; 10,64 und 11,40  $\mu$ . NMR. ( $\text{CCl}_4$ ): Signale bei  $\delta = 1,5$ –1,9 (Multipllett) und 2,07 ppm (breites Singlett). Massen-Sp.:  $m/e$  314, 135, 119, 107, 93 usw.



Die Mutterlauge dieser Verbindung enthielt ebenso wie die rohen Kristalle der leicht flüchtigen Substanz ein Produkt, das im Massenspektrum ein Signal bei  $m/e$  270 sowie ein starkes Signal bei  $m/e$  135 gab, das beim Phenyladamantan fast völlig fehlt. Bei dieser Komponente dürfte es sich um ein Bisadamantyl handeln<sup>10)</sup>.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. HEUSLER, H. LABHART & H. LOELIGER, *Tetrahedron Letters* 1965, 2847.
- [2] K. HEUSLER & J. KALVODA, *Angew. Chem.* 76, 578 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed.* 3, 525 (1964).
- [3] J. K. KOCHI, J. D. BACHA & T. W. BETHEA III, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 6538 (1967), und frühere Arbeiten.
- [4] R. O. C. NORMAN & M. POUSTIE, *J. chem. Soc.* 1968 B, 781, und frühere Arbeiten.
- [5] FR. R. PREUSS & I. JANSSEN, *Arch. Pharmaz.* 295, 284 (1962).
- [6] D. T. SAWYER & J. M. MCKINNIE, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 4191 (1960).
- [7] A. W. DAVIDSON, W. C. JANNING & M. M. ZELLER, *J. Amer. chem. Soc.* 64, 1523 (1962).
- [8] B. KAMENAR, *Acta cryst.* 16A, 34 (1963).
- [9] R. W. FESSENDEN & R. H. SCHULER, *J. chem. Physics* 39, 2147 (1963).
- [10] H. FISCHER, *Z. Naturforschg.* 20a, 428 (1965).
- [11] C. HELLER & H. M. MCCONNELL, *J. chem. Physics* 32, 1535 (1960).
- [12] A. HORSFIELD, J. R. MORTON & D. H. WHIFFEN, *Trans. Farad. Soc.* 57, 1657 (1961).
- [13] J. R. MORTON, *Chem. Revs.* 64, 453 (1964).
- [14] M. FUJIMOTO & D. J. E. INGRAM, *Trans. Farad. Soc.* 54, 1304 (1958).
- [15] J. F. GIBSON, M. C. R. SYMONS & M. G. TOWNSEND, *J. chem. Soc.* 1959, 269, 277; B. MILF, *Angew. Chem.* 80, 519 (1968); *Angew. Chem. int. Ed.* 7, 507 (1968).
- [16] J. E. BENNETT & L. H. GALE, *Trans. Farad. Soc.* 64, 1174 (1968).
- [17] CH. WALLING: «Free Radicals in Solution», p. 474–477, J. Wiley and Sons, New York 1957.
- [18] M. S. MATHESON & B. SMALLER, *J. chem. Physics* 28, 1169 (1958).
- [19] C. K. JEN, S. N. FONER, E. L. COCHRAN & V. A. BOWERS, *Physic. Rev.* 112, 1169 (1958).
- [20] D. SARRACH & G. LASSMANN, *Z. Naturforschg.* 21a, 1313 (1966).
- [21] R. LEFEBVRE & J. MARUANI, *J. chem. Physics* 42, 1480 (1965); A. HORSFIELD, J. R. MORTON & D. H. WHIFFEN, *Mol. Physics* 4, 327 (1961); N. TAMURA, M. A. COLLINS & D. H. WHIFFEN, *Trans. Farad. Soc.* 62, 2434 (1966).
- [22] E. L. COCHRAN, F. J. ADRIAN & V. A. BOWERS, *J. chem. Physics* 34, 1161 (1961).
- [23] YU. D. TSVETKOV, J. R. ROWLANDS & D. H. WHIFFEN, *J. chem. Soc.* 1964, 810.
- [24] D. W. OVENALL, *J. Polymer Sci.* 47, 199, (1959).
- [25] J. E. BENNETT & A. THOMAS, *Nature* 195, 995 (1962).

<sup>10)</sup> Die reine Verbindung schmilzt nach REINHARDT [42] bei 288–290°.

- [26] P. B. AYS COUGH & C. THOMSON, Proc. Chem. Soc. 1961, 247; Trans. Farad. Soc. 58, 1477 (1962).
- [27] V. A. TOLKACHEV, F. I. CHKHEIDZE & N. YA. BUBEN, Proc. Acad. Sci. (USSR) 147, 1036 (1962); H. FISCHER, Z. Naturforschung 20a, 488 (1965).
- [28] C. HELLER, J. chem. Physics 36, 175 (1962).
- [29] K. LEIBLER & H. SZWARC, J. Chim. physique 57, 1109 (1961); R. BENSASSON, K. LEIBLER, R. MARX, H. SZWARC, C. r. du 9<sup>e</sup> Colloque Ampere (Pise 1960), p. 303.
- [30] P. M. K. LEUNG & J. W. HUNT, J. physic. Chemistry 71, 3177 (1967).
- [31] H. KOPFERMANN, «Kernmomente», 1. Auflage, p. 77, Akad. Verlags-Ges., Leipzig 1940; *id.* 2. Auflage, p. 119, Akad. Verlags-Ges., Frankfurt 1956.
- [32] P. H. KASAI, Physic. Rev. Letters 21, 67 (1968).
- [33] K. SUGIBUCHI, Physic. Rev. 153, 404 (1967).
- [34] H. H. WOODBURY & G. W. LUDWIG, Physic. Rev. 126, 466 (1962).
- [35] E. G. JANZEN & B. J. BLACKBURN, J. Amer. chem. Soc. 90, 5909 (1968).
- [36] W. MORRIS & P. W. SELWOOD, J. Amer. chem. Soc. 63, 2509 (1941).
- [37] G. B. BACHMANN & J. W. WITTMANN, J. org. Chemistry 28, 65 (1963).
- [38] M. STEFANOWIC, M. GASIC, LJ. LORENC & M. MJ. MIHAILOVIC, Tetrahedron 20, 2289 (1964).
- [39] M. LJ. MIHAILOVIC, Z. MAKSIMOVIC, D. JEREMIC, Z. CEKOVIC, A. MILOVANOVIC & LJ. LORENC, Tetrahedron 21, 1395 (1965).
- [40] E. A. EVANS, J. I. HUSTON & T. H. NORRIS, J. Amer. chem. Soc. 74, 4985 (1952).
- [41] J. K. KOCHI, J. Amer. chem. Soc. 87, 3609 (1965); J. D. BACHA & J. K. KOCHI, Tetrahedron 24, 2215 (1968); J. K. KOCHI & J. D. BACHA, J. org. Chemistry 33, 2746 (1968); P. I. DAVIS & C. WARRING, Chem. Comm. 1965, 263; J. chem. Soc. 1968 C, 2332; N. A. MAIER & YU. A. OL'DEKOP, Doklady Nauk SSSR, 172, 349 (1967); N. A. MAIER, L. J. GEISEWA & YU. A. OL'DEKOP, Zh. obshch. Khim. 37, 2656 (1967); G. F. GREAM & D. WEGE, Tetrahedron Letters 1967, 503; R. O. C. NORMAN & M. POUSTIE, J. chem. Soc. 1968 B, 1967.
- [42] H. F. REINHARDT, J. org. Chemistry 27, 3258 (1962).

## 154. Das ESR.-Spektrum von $\cdot\text{CF}_3$ , erzeugt durch Photolyse von Blei(IV)-trifluoracetat

von H. Loeliger

Physikalische Abteilung der CIBA AG, Basel

(20. VI. 69)

*Summary.* The production of  $\cdot\text{CF}_3$  radicals during the photolytical decomposition of Pb(IV) trifluoracetat is demonstrated by ESR. measurements.

1. *Einleitung.* Die in der vorangegangenen Arbeit [1] (Abschnitt C) angeführten Beispiele zeigen deutlich, dass für die Erzeugung und den ESR.-spektroskopischen Nachweis instabiler Radikale von Kohlenwasserstoffen die photolytische Decarboxylierung von Blei(IV)-carboxylaten bei tiefer Temperatur eine einfache und sichere Methode darstellt. Dabei muss man allerdings von möglichst reinen Blei(IV)-Salzen ausgehen. Da diese aber in den meisten Fällen aus Carbonsäuren und Bleitetraacetat nach der im experimentellen Teil in [1] beschriebenen Austauschmethode leicht zugänglich sind, bedeutet dies keine Einschränkung in der Anwendung. Eine wertvolle Ergänzung der in [1] dargelegten Ergebnisse bildet die Zersetzung von Blei(IV)-tri-