

- [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^e 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-

fluoracetat¹⁾ bei tiefer Temperatur. Deren Resultate halten sich im Rahmen der Folgerungen von [1], zeigen aber zugleich auch die Grenzen der Anwendungsmöglichkeit. Letztere dürfte durch die relativ grossen Anisotropieverbreiterungen der Hyperfein- (= HF)-Aufspaltungslinien des Fluors bedingt sein.

2. *Experimentelles.* Da Benzol gegen Blei(IV)-trifluoracetat nicht stabil ist, wurde eine Lösung dieses Bleisalzes in Hexafluorbenzol bei -196°C mit UV.-Licht ($>280\text{ nm}$, s. [1]) bestrahlt. Die Eichung des für ein organisches Radikalsignal breiten Feldbereichs erfolgte mit einer Probe von Mn^{2+} in MgO, die mit Protonenresonanz kalibriert war.

3. *Interpretation des Primärsignals.* Eine nähere Diskussion der physikalischen Grundlagen, die das Aussehen des ESR.-Spektrums bestimmen (s. Fig. 1a, 1b), scheint uns wegen der Bedeutung für die Identifikation des Radikals notwendig. Wir vergleichen dazu die 2 Hauptarbeiten über $\cdot\text{CF}_3$ -Radikale in fester Matrix. ROGERS & KISPERT [3] beobachteten $\cdot\text{CF}_3$ in einem Einkristall von Trifluoracetamid bei -196°C nach Bestrahlung mit 1-MeV-Elektronen. Sie geben 3 Hauptachsenwerte des Tensors der anisotropen HF-Wechselwirkung des Fluorkerns an: $A_{zz} = 253\text{ Oe}$, $A_{xx} = 92\text{ Oe}$, $A_{yy} = 88\text{ Oe}$. Im Lichte der sorgfältigen Analyse von MARUANI *et al.* [4] von $\cdot\text{CF}_3$ in einer Kryptonmatrix bei der Temperatur des flüssigen Heliums (Photolyse von CF_3I) sind aber die von ROGERS & KISPERT angegebenen Daten nur approximativ als Hauptachsenwerte («effektive Werte») anzusehen. Die Analyse von MARUANI führt bei guter Anpassung an das experimentelle Spektrum zu den Werten (mit etwas anderen Hauptrichtungen): $A_{z'z'} = 263,5\text{ Oe}$, $A_{x'x'} = 87\text{ Oe}$, $A_{y'y'} = 80\text{ Oe}$.

Wir haben unsere Analyse auf den einfachst möglichen Fall der axialen Symmetrie und Koaxialität der HF-Tensoren beschränkt. Diese Annahme lässt sich durch die Ergebnisse der beiden zitierten Arbeiten näherungsweise rechtfertigen und scheint uns für den Beweis, dass das vorliegende Spektrum lagemässig statistisch verteilten $\cdot\text{CF}_3$ -Radikalen in der Hexafluorbenzolmatrix zugeordnet werden kann, zu genügen. Danach lässt sich die Signalintensität I beschreiben durch

$$I(H_r) = \delta(H - H_r) \cdot \frac{N_0}{2} \cdot \frac{(g\beta)^2}{m(B^2 - A^2)} \cdot \sqrt{\left(\frac{B}{g\beta}\right)^2 \text{tg}^2\theta(H_r) + \left(\frac{A}{g\beta}\right)^2} \quad (1)$$

I ist eine Funktion des Magnetfeldes H_r ,

$$H_r(\theta) = \frac{h\nu_0}{g\beta} + m \sqrt{\left(\frac{B}{g\beta}\right)^2 \sin^2\theta + \left(\frac{A}{g\beta}\right)^2 \cos^2\theta} \quad (2)$$

das den Resonanzfeldwert derjenigen Molekeln beschreibt, deren Hauptachsenrichtung z (mit der HF-Tensorkomponente A) mit der Richtung des äusseren Feldes den Winkel $\theta(H_r)$ einschliesst. B ist der Hauptachsenwert des HF-Tensors in der Richtung senkrecht zur z -Achse. δ ist der Linienformfaktor, N_0 die Zahl der Spins pro Probenvolumen, β das BOHR'sche Magneton, g , der g -Faktor, der für die Berechnung isotrop

¹⁾ Dieses Bleisalz kann in reiner Form nicht durch Acylaustausch mit Bleitetraacetat oder aus Bleidioxid und Trifluoressigsäure hergestellt werden. Die hier beschriebenen Messungen wurden auf Anregung von Prof. R. PARTCH, Clarkson College of Technology, Potsdam, N. Y., durchgeführt, der uns auch das Bleisalz zur Verfügung stellte und uns bei der Herstellung der Lösungen behilflich war. Auf die Bedeutung der hier beschriebenen Resultate für das Reaktionsverhalten des Bleitetra-trifluoracetats wird Prof. PARTCH in einer späteren Publication eingehen. Zur Herstellung des Salzes aus Pb_3O_4 vgl. [2].

(= 2,0036) [3] angenommen wird, da sein anisotroper Anteil klein ist [3]. m ist die Kernspinquanzenzahl der 3 äquivalent wirkenden F -Kerne. Effekte 2. Ordnung sind vernachlässigt, obwohl infolge der hohen O-Feldaufspaltung (Nichterfüllung der Hochfeldbedingung für Messungen im x -Band) Position (Verschiebung nach tieferen Feldwerten) und effektive Linienbreite (im $m = \pm 1/2$ Gebiet) dadurch beeinflusst werden. Es wurde versucht, eine grobe Berücksichtigung des letzteren Effekts dadurch zu erreichen, dass die gaussisch angenommene Linienform für die $m = \pm 1/2$ Zonen 20 Oe, für die $m = \pm 3/2$ Zonen 10 Oe gewählt wurde.

Mit den Werten [3]

$$A (-A_{zz}) = 253 \text{ Oe} \quad \text{und} \quad B \left(= \frac{A_{xx} + A_{yy}}{2} \right) = 90 \text{ Oe}$$

wurde das Absorptionsprofil $I(H_r)$ aufsummiert und punktweise in das Ableitungsprofil $dI(H_r)/dH$ umgewandelt (s. Fig. 2). Das theoretische Ableitungsspektrum zeigt Inversionssymmetrie um den Feldmittelpunkt ($g_{is} = 2,0036$). Die $\pm 3/2$ Gebiete sind

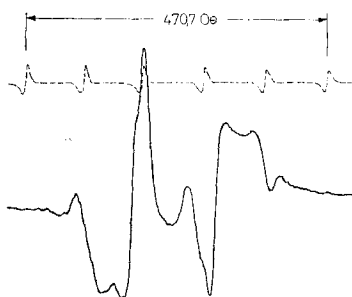


Fig. 1a. Mittlerer Teil des $\cdot CF_3$ -Signals

nach 15' Bestrahlung (≥ 280 nm) einer Lösung von $Pb(OOCCF_3)_4$ (10^{-2} M) in C_6F_6 ($-196^\circ C$) (Zentrallinie nur schwach ausgebildet; gestrichelt: Referenzsignal, Mn^{2+} in MgO).

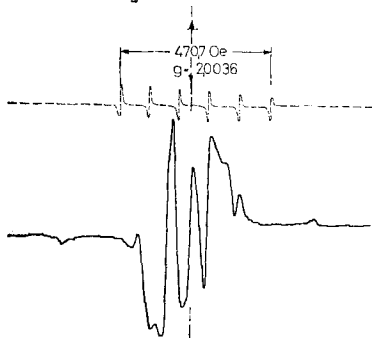


Fig. 1b. Volles Spektrum des $\cdot CF_3$

nach > 1 h Bestrahlung (≥ 280 nm) 1 d aufbewahrt bei $-196^\circ C$ (Zentrallinie von Sekundärradikal)

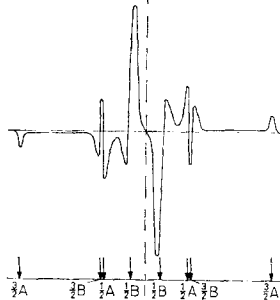


Fig. 2. Rekonstruktion des Spektrums von $\cdot CF_3$ mit Annahme von Axialität des HF-Tensors

$A = 253$ Oe; $B = 90$ Oe

dreimal breiter als die $\pm 1/2$ Gebiete. An den Stellen $m = \pm 3/2$; $\theta = 0^\circ$ bricht das Spektrum tieffeldseitig ab. Diese 2 Schultern haben nach der Rekonstruktion einen Abstand von 759 Oe. Der qualitative Verlauf des experimentellen Spektrums (Fig. 1) wird durch Fig. 2, den Voraussetzungen entsprechend, genügend gut wiedergegeben. Die erwarteten «Linien» bei $\pm 3/2 A$ werden, allerdings stark verbreitert, gefunden. Da bei der Differenzbildung der Beitrag zweiter Ordnung wegfällt, ergibt sich daraus der gemessene Wert $3A = 752 \pm 10$ Oe. Die experimentellen $\pm 1/2 B$ Spitzen zeigen, schwach aufgelöst, je eine Schulter auf der Tieffeldseite. Auch MARUANI [4] beobachtete diesen Doppellinieneffekt, konnte aber trotz sorgfältiger Analyse keine definitive Erklärung dafür geben. Die Spitzen, die nach der Rekonstruktion bei $\pm 3/2 B$ und $\pm 1/2 A$ erwartet werden, sind weniger scharf ausgebildet als nach den Annahmen erwartet werden müsste. Die zentrale Partie des Spektrums dürfte nach unseren Erfahrungen teils von einer variablen Beimischung von Radikalen nichtfluorierter Anteile (Substanz oder Lösungsmittel) hauptsächlich aber von der Bildung sekundärer Radikale überdeckt sein.

Wenn auch infolge der stark vereinfachten Voraussetzungen für die Rekonstruktion die gemessenen und berechneten Profilmomente nicht genau übereinstimmen können, so begründet das Auffinden der Schultern im Abstand von 752 Oe die Zuordnung zu $\cdot CF_3$ eindeutig.

4. *Bemerkungen zu Sekundärradikalen.* Erwärmung des bei $-196^\circ C$ stabilen Primärradikals auf $-170^\circ C$ zeigte Abnahme der $\langle m = \pm 1/2$ Banden \rangle und verstärktes Auftreten einer zentralen Linie. Bei weiterer Temperaturerhöhung verschwinden die « $\pm 1/2$ Banden» und es bleibt ein schwach strukturiertes Zentralsignal als sekundäres Signal mit abnehmender Intensität bis zu $-100^\circ C$ beobachtbar. Eine Umwandlung von $\cdot CF_3$ in ein analoges Sekundärradikal, wie dies für nichtfluorierte Acylate nach [1] beobachtet wurde, scheint nicht stattzufinden. Dies ist für fluorierte Kohlenwasserstoffe auch unwahrscheinlich wegen der erschwerten Abstrahierbarkeit von F. Dagegen scheint eine Reaktion mit dem Lösungsmittel möglich.

5. *Schlussfolgerungen.* Die bei $-196^\circ C$ bestrahlte Lösung von $Pb(OOCCF_3)_4$ in C_6F_6 zeigt ein ESR.-Signal, das dem $\cdot CF_3$ in der festen Lösungsmittelmatrix zuzuordnen ist. Zwar wirken sich infolge der stärker gehinderten Beweglichkeit von $\cdot CF_3$ (verglichen mit derjenigen von $\cdot CH_3$ in C_6H_6) die auftretenden Anisotropieeffekte der HF-Aufspaltung erschwerend auf die Analyse des Spektrums aus. Das Signal zeigt aber eine 4er Struktur, die im wesentlichen herrührt von den 3 (im räumlichen Mittel über alle Stellungen des $\cdot CF_3$ -Radikals) äquivalenten F-Kernspins. Das Auftreten der Schultern im Abstand von 752 Oe bildet die Grundlage unserer Analyse.

Es findet also auch hier trotz der Wirkung der stark elektronegativen Trifluoracetylgruppe eine Decarboxylierung statt, die nicht wesentlich langsamer erscheint als diejenige bei Blei(IV)-Salzen von entsprechenden Alkancarbonsäuren in festem Benzol. (Der Vergleich der Erzeugungsraten wird allerdings erschwert durch die starke Anisotropieverbreiterung von $\cdot CF_3$, und weil $\cdot CH_3$ und $\cdot CF_3$ bei $-196^\circ C$ verschieden rasch weiterreagieren.)

Herrn Dr. HEUSLER, Leiter des WOODWARD-Instituts der CIBA AG, Basel, möchte ich für viele wertvolle Diskussionen danken.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. HEUSLER & H. LOELIGER, *Helv.* **52**, 1495 (1969).
 [2] ROBERT J. CONVERTY, USP. 2985673; P. SARTORI & M. WEIDENBRUCH, *Chem. Ber.* **100**, 2049 (1967); R. PARTCH, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 3662 (1967).
 [3] T. ROGERS & L. D. KISPERT, *J. chem. Physics* **46**, 3193 (1967).
 [4] J. MARUANI, C. A. McDOWELL, H. NAKAJAMA & P. RAGHUNATHAN, *Mol. Physics* **14**, 349 (1968) und darin zitierte Arbeiten.

155. Die Oxydation von Alkoholen mit Bleitetraacylaten; Einfluss der Acylreste bei der thermischen Reaktion¹⁾

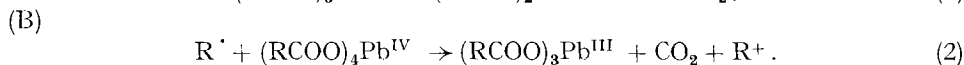
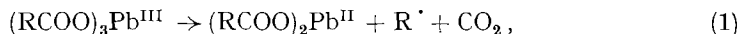
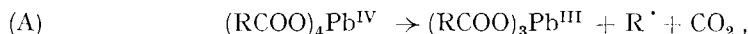
von K. Heusler

WOODWARD Forschungsinstitut und CIBA Aktiengesellschaft, Basel

(20. VI. 69)

Summary. The competitive thermal oxidation of a 6 β -hydroxy steroid (to a 6 β ,19-ether) and the thermal oxidative decarboxylation of various carboxylic acids by lead⁴⁺ was investigated. The alcohol oxidation is faster than acetate and benzoate oxidation, about as fast as the oxidative decarboxylation of higher primary carboxylic acids (propionic, butyric acid), and much slower than the oxidative decarboxylation of secondary and tertiary carboxylic acids.

Eine Reihe von Publikationen der letzten Jahre lassen den Schluss zu, dass die thermische Zersetzung von Blei(IV)-carboxylaten bzw. die oxydative Decarboxylierung von Carbonsäuren mit Bleitetraacetat durch eine Ein-Elektronen-Übertragung vom Carboxylat auf Blei⁴⁺ eingeleitet wird und unter Abspaltung von CO₂ primär zu einem Kohlenstoffradikal führt²⁾. Diese Reaktion kann bei primären und sekundären Carboxylaten durch Sauerstoff inhibiert und durch Peroxide beschleunigt werden [3] [4]. Die entstehenden Kohlenstoffradikale werden durch Blei⁴⁺- (oder Blei³⁺)-Salze zu Carbonium-Ionen weiter oxydiert. Zusatz von Kupfer²⁺-Ionen beschleunigt bei primären und sekundären Kohlenstoffradikalen diese Reaktion [5]. Diese Befunde widerlegen die von MOSHER & KEHR [6] postulierte 2-Elektronenoxydation von Blei(IV)-carboxylaten unter Decarboxylierung und direkter Bildung von Carbonium-Ionen. Da es sich beim Primärschritt der Decarboxylierung um eine Radikalkettenreaktion handelt [3] [4], hängt die Reaktionsgeschwindigkeit in erster Linie vom Initiationschritt (A) und vom Propagierungsschritt (B) ab.



¹⁾ Ein Teil der hier mitgeteilten Ergebnisse ist bereits in einer vorläufigen Mitteilung [1] beschrieben worden.

²⁾ Dieser Reaktionsablauf gilt auch für die photochemische Zersetzung der Bleitetraacylate [2] [3].