

anti-Stellung zur Methoxycarbonyl-Gruppe, wie das auch bei anderen Chinon-4-oximen mit Substituenten an C-3 der Fall ist [2].

5-Methoxy-2-nitrosophenol existiert in einer braungrünen und einer orangefarbenen Form. Burawoy^[3] hat aus den Elektronenspektren dieser Verbindung in verschiedenen Medien auf ein Gleichgewicht zwischen Nitrosophenol mit innerer Brücke und Chinonoxim mit innerer Brücke geschlossen. Bartindale^[4] stellte fest, daß in der orangefarbenen Form im festen Zustand ein Chinonoxim mit zwischenmolekularer Brücke und *anti*-Stellung der Oximgruppe zum Chinon-Sauerstoffatom vorliegt, was in Einklang mit dem Verhalten der 1,4-Chinonoxime steht [2]. Mit Hilfe von IR- und Elektronenbanden-Spektren der beiden festen Formen und in verschiedenen Lösungsmitteln und anhand der Abhängigkeit der Spektren von der Wasserstoffionenkonzentration und der Temperatur ließ sich zeigen, daß in Tetrachlorkohlenstoff ein 2-Nitrosophenol mit innerer Brücke, in polaren Lösungsmitteln ein Gleichgewicht zwischen dem Nitrosophenol mit innerer Brücke, dem mesomeren Ion und dem Chinonoxim mit zwischenmolekularer Brücke vorliegt (vgl. dazu jedoch^[5]).

Ein 1,2-Chinonoxim mit innerer Wasserstoffbrücke ist zu erwarten, wenn ein Substituent in der zweiten Nachbarstellung zur Oximgruppe deren Ausweichen aus der *syn*-Stellung zum Chinonsauerstoff behindert, die Art der Substitution jedoch die Chinonoxim-Struktur begünstigt. Solch ein Fall liegt im 1,2-Naphthochinon-1-oxim vor. Unter dem Einfluß polarer Lösungsmittel wird auch hier die innere Wasserstoffbrücke teilweise aufgebrochen, so daß neben dem Naphthochinonoxim mit innerer Brücke das mesomere Ion und 1-Nitroso-2-naphthol im Gleichgewicht vorliegen.

[GDCh-Ortsverband Hannover,
am 23. Februar 1967]

[VB 71]

[2] H. Uffmann, Z. Naturforsch., im Druck.

[3] A. Burawoy et al., J. chem. Soc. (London) 1955, 3727.

[4] G. W. R. Bartindale et al., Acta crystallogr. 12, 111 (1959).

[5] C. Romers, Acta crystallogr. 17, 1287 (1964).

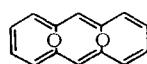
Elektronenspinresonanz-Untersuchungen an überbrückten Annulenen

Von F. Gerson^[*]

Um die ESR-Spektren von Radikal-Ionen der überbrückten Annulene (1) bis (4) zu deuten, kann man von einem Modell des zehn- oder vierzehngliedrigen π -Elektronen-Perimeters ausgehen^[1].



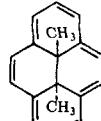
(1)
 $X = \text{CH}_2, \text{O}, \text{NH}$



(2)



(3)



(4)

[*] Dozent Dr. F. Gerson

Laboratorium für Organische Chemie
CH-8006 Zürich, Universitätsstraße 6

[1] Vgl. auch: F. Gerson, E. Heilbronner, N. Joop u. H. Zimmermann, Helv. chim. Acta 46, 1940 (1963); F. Gerson u. J. D. W. van Voorst, ibid. 46, 2257 (1963); F. Gerson, E. Heilbronner u. V. Boekelheide, ibid. 47, 1123 (1964); F. Gerson, E. Heilbronner, W. A. Böll u. E. Vogel, ibid. 48, 1494 (1965); F. Gerson: Hochauflösende ESR-Spektroskopie, dargestellt anhand aromatischer Radikal-Ionen. Verlag Chemie Weinheim 1967, im Druck, Kap. 2.5.

Die tiefsten antibindenden (ψ_a) und die höchsten bindenden Orbitale (ψ_b) beider Perimeter sind zweifach entartet. Sie lassen sich als ψ_a^+ und ψ_a^- bzw. als ψ_b^+ und ψ_b^- klassifizieren. Darin bedeutet „Plus“ symmetrisch und „Minus“ antisymmetrisch bezüglich einer Ebene, die durch zwei gegenüberliegende Zentren des Perimeters geht und senkrecht auf der Ebene des Perimeters steht. Die Überbrückung des Systems bewirkt, daß die Entartung von ψ_a^+ und ψ_a^- einerseits und von ψ_b^+ und ψ_b^- andererseits aufgehoben wird. In den Radikal-Anionen der überbrückten [10]-Annulene (1) und (3) besetzt das ungepaarte Elektron das antisymmetrische Orbital ψ_a^- , welches demnach tiefer liegt als ψ_a^+ . In den Radikal-Anionen der überbrückten [14]-Annulene (2) und (4) dagegen befindet sich das ungepaarte Elektron im symmetrischen Orbital ψ_a^+ , welches hier stabiler ist als ψ_a^- . Aus der Verbindung (4) läßt sich auch das Radikal-Kation darstellen. Dabei bleibt ein ungepaartes Elektron im symmetrischen Orbital ψ_b^+ übrig, welches somit eine höhere Energie aufweist als ψ_b^- .

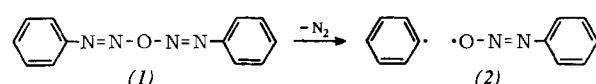
Diese Resultate erlauben, auf die Art und Richtung des Effektes zu schließen, den die Brücken auf die π -Elektronensysteme in den Verbindungen (1) bis (4) ausüben. Berücksichtigt man dabei die Geometrie der Verbindungen, so lauten diese Schlüsse wie folgt: In (1) und (2) ist der Effekt der CH_2 -, O- und NH-Brücken vorwiegend induktiv und elektronen-abstoßend. In (4) dagegen ist es möglich, daß neben einem solchen Effekt auch die Hyperkonjugation zwischen σ -Elektronen der Butanbrücke und den π -Elektronen des Perimeters wirksam ist. In (3) schließlich dürfte der mesomere und elektronen-liefernde Effekt des zentralen Stickstoffatoms die wichtigste Rolle spielen.

[GDCh-Ortsverband Marburg, am 21. April 1967] [VB 78]

Mechanismus der Gomberg-Reaktion und der Phenyllierung mit *N*-Nitroso-acetanilid

Von Ch. Rüchardt^[*]

Phenylierungen von Aromaten durch Gomberg-Reaktion oder *N*-Nitroso-acetanilid-Zerfall lassen sich durch Bildung und Homolyse von Diazoanhydriden (1) einheitlich deuten^[1].



Die Schlüsselhypothese zum Verständnis dieser Reaktionen, die Bildung relativ stabiler Diazotat-Radikale (2), wird durch chemische und physikalische Untersuchungsergebnisse gestützt:

Durch *N*-Nitroso-acetanilid initiierte Styrol-Polymerisationen liefern nur wenig, 1 bis 2 Gew.-% Stickstoff enthaltendes Polymeres. Die inhibierende Wirkung stabiler Diazotat-Radikale durch Abfangen der wachsenden Ketten erklärt die Befunde. Über die gesamte Dauer des *N*-Nitroso-acetanilid-Zerfalls in Benzol beobachtet man ein ESR-Spektrum ($g = 2,0055$) aus drei Liniengruppen, deren Feinaufspaltung die Struktur der Diazotat-Radikale sichert. Durch ^{15}N -Markierung wurden die N-Kopplungskonstanten $a_{\text{N}} = 11,61$ Gauß dem „äußerem“, $a_{\text{N}} = 1,67$ Gauß dem am aromatischen Rest haftenden Stickstoff zugeordnet. Die Spektren der *p*-D- und *p*-tert.-Butyl-diazotat-Radikale lassen sich am besten durch Annahme verschiedener ortho-Kopplungen reproduzieren. Demnach besitzen Diazotat-Radikale eine gewinkelte Struktur wie sie auch für Diazotat-Anionen angenommen wird.

[GDCh-Ortsverband Gießen, am 24. Januar 1967] [VB 61]

[*] Priv.-Doz. Dr. Ch. Rüchardt

Institut für Organische Chemie der Universität

8 München, Karlstraße 23

[1] C. Rüchardt, Angew. Chem. 77, 974 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 964 (1965).