

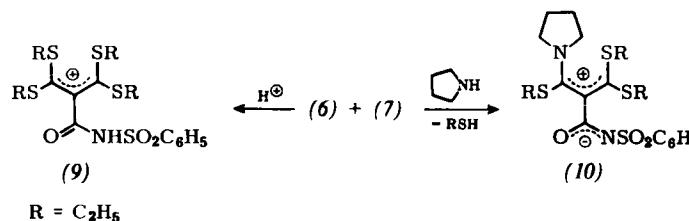
Addukt aus Tetramethoxyallen und Tetracyanäthylen beschrieben worden ist^[3], soll über einen Teil unserer Versuche mit (3) berichtet werden. Mit den genannten Reaktionspartnern erhielten wir die 1:1-Addukte (4)–(8) (s. Tabelle).

Verb.	¹ H-NMR [a]	IR (cm ⁻¹)
(4)	8.67 (12H/M), 7.00 (8H/M)	2970 s, 2250 w, 1575 ss (KBr)
(5)	8.69 (12H/M), 7.05 (8H/M), 7.57 (3H/S), 2.67 (2H/D), 2.10 (2H/D)	2970 m, 1600 m, 1546 ss, 1533 ss (KBr)
(6)+(7)	8.80 (12H/T), 7.18 (8H/Q), 2.15 (5H/M)	2970 m, 1775 ss, 1610 s (KBr u. CHCl ₃)
(8)	8.54 (12H/T), 6.63 (8H/Q)	1630 s (Nujol)
(9)	8.54 (12H/T), 6.63 (6H/Q), 2.04 (5H/M)	1680 s (CHCl ₃ /HCl)
(10)	8.8 (3H/T), 8.75 (6H/T) 7.73 (4H/M), 7.10 (2H/Q), 7.07 (4H/Q), 6.29 (5H/M), 2.30 (5H/M)	2995 m, 1612 ss, 1590 ss (KBr)

[a] Intern TMS, τ -Werte in ppm, CDCl₃ als Lösungsmittel, bei (9) CDCl₃/CF₃CO₂D.

Die Spektren der Verbindungen (4) und (5) stehen mit der Vierringstruktur in Einklang. Für das Produkt aus (3) und Benzolsulfonylisocyanat kommt aufgrund des IR-Spektrums ebenfalls eine cyclische Struktur – (7) – in Betracht. Dagegen spricht jedoch das NMR-Spektrum. Kühlte man eine Lösung des Produkts in CDCl₃ auf –60 °C ab, so treten anstelle des Quadrupletts zwei schwach strukturierte Signale bei τ = 6.82 ppm und τ = 7.67 ppm (Intensitätsverhältnis 1:1) auf, zugleich wird das Signal der Methylprotonen bei τ = 8.80 ppm unscharf. Daraus ist zu schließen, daß bei –60 °C der viergliedrige Ring (7) und bei Raumtemperatur ein sich rasch einstellendes Gleichgewicht zwischen (6) und (7) vorliegt, das überwiegend (7) enthält. Aus der Lösungsmittelabhängigkeit des ¹H-NMR-Spektrums von (6) + (7) wird abgeleitet, daß die Geschwindigkeit der Umwandlung (6) ⇌ (7) in unpolaren Lösungsmitteln abnimmt.

Durch Säuren wird (6) ⇌ (7) zu (9) protoniert; mit Pyrrolidin entsteht unter Abspaltung von Äthanthoniil der neue Dipol (10) (Spektren s. Tabelle). Die Bildung von (10) erklärt sich aus der gegenüber (6) besseren Stabilisierung der positiven Ladung.



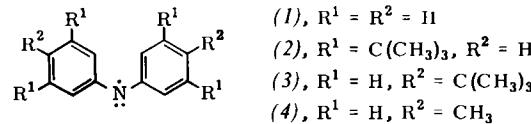
Bei der Einwirkung von Chlorsulfonylisocyanat auf (3) resultiert nur der Dipol (8). Hier macht sich die im Vergleich zu (6) bessere Stabilisierung der negativen Ladung bemerkbar.

Eingegangen am 26. November 1970 [Z 308c]

Diphenylaminyl^[1]

Von Franz A. Neugebauer und Stephan Bamberger^[*]

Tetraphenylhydrazin dissoziiert bei 100 °C oder bei Bestrahlung mit UV-Licht in Diphenylaminyl-Radikale (1)^[2]. Abspaltungsreaktionen (mit NO, Triphenylmethyl^[2]) sichern zwar das Auftreten von (1), doch war ein aufgelöstes ESR-Spektrum dieses Radikals bisher nicht erhalten worden^[3]. Dies gelang uns jetzt bei der Bestrahlung einer 0.2 M benzolischen Tetraphenylhydrazin-Lösung mit einer 1000 W-Hg-Hochdruck-Lampe im Durchlauf (Abb. 1). Unter gleichen Bedingungen sind auch die



ESR-Spektren der Diarylaminyne (2) (Abb. 2), (3) und (4) aufgenommen worden. Das ESR-Spektrum von (4) ist identisch mit dem ESR-Spektrum, das bei der thermischen Dissoziation (90 °C) von Tetra-p-tolylhydrazin beobachtet wird^[1].

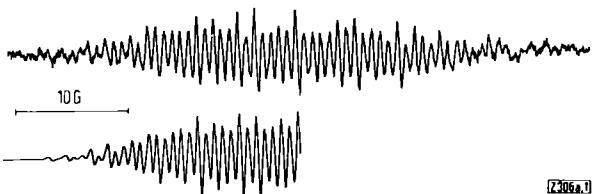


Abb. 1. ESR-Spektrum des Diphenylaminyls (1) in Benzol; darunter simuliert (Linienbreite 0.35 G).

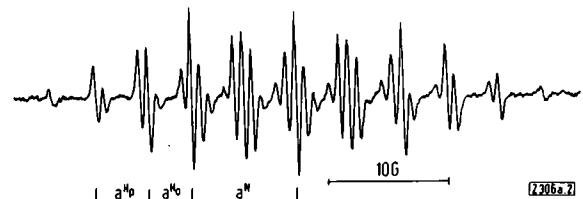


Abb. 2. ESR-Spektrum des Bis(3,5-di-tert.-butyl-phenyl)aminyls (2) in Benzol.

Tabelle 1. Kopplungskonstanten (in Gauß) der Aminyle (1), (2), (3) und (4) in Benzol.

Verb.	^a N	^a H _o	^a H _m	^a H _p
(1)	8.9	3.70	1.49	4.34
(2)	8.8	3.66	—	4.37
(3)	8.7	3.7	1.5	—
(4)	8.7	3.6	1.4	4.7 (H _{CH₃})

Aus den ESR-Kopplungskonstanten (Tabelle 1) des Diphenylaminyls läßt sich berechnen^[4,5], daß das ungepaarte Elektron im Diphenylaminyl zu ungefähr 60% in den Phenylresten de-

Position	Gef. [4,5] [a]	Ber. ^[7] [b]	Ber. ^[7] [c]
N	0.311	0.3963	0.3682
C-1	—	-0.0066	0.0041
C-2, C-6	0.156	0.1306	0.1288
C-3, C-5	0.063	-0.0451	-0.0436
C-4	0.183	0.1375	0.1414

[a] $\alpha^H = -23.7\beta_C$; $\alpha^N = 28.6\beta_N$.
 [b] $\beta_{CN} = \beta_{CC}$; $\alpha_N = \alpha_C + 1.2\beta_{CC}$; $\lambda = 1.2$.
 [c] $\beta_{CN} = \beta_{CC}$; $\alpha_N = \alpha_C + 1.3\beta_{CC}$; $\lambda = 1.2$.

[*] Prof. Dr. R. Gompper und Dipl.-Chem. D. Lach
Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23

[1] R. Gompper, Angew. Chem. 81, 348 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 312 (1969).

[2] G. A. Wildschut, L. Brandsma u. J. F. Arens, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 88, 1132 (1969).

[3] R. W. Hoffmann u. W. Schäfer, Angew. Chem. 82, 700 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 733 (1970).

lokalisiert ist (Tabelle 2). Beim Diphenylmethyl, dem Kohlenstoff-Analogon des Diphenylaminyls, befinden sich dagegen ungefähr 66% der Spindichte am Methylkohlenstoff^[6]. Dieses überraschende Ergebnis kann teilweise als Folge der höheren Elektronegativität des Aminylstickstoffs gedeutet werden. Die quantitative Deutung wird weiter untersucht.

Die Hydrazine Tetrakis(3,5-di-tert.-butyl-phenyl)hydrazin (Zers.-P. 259–261 °C)^[8] bzw. Tetrakis(4-tert.-butyl-phenyl)hydrazin (Zers.-P. 178–179 °C)^[8] sind durch Oxidation von Bis(3,5-di-tert.-butyl-phenyl)amin (Fp = 117–118 °C)^[8,9] bzw. von Bis(4-tert.-butyl-phenyl)amin (Fp = 104–105 °C)^[8,9] mit KMnO₄ in Aceton hergestellt worden.

Eingegangen am 20. Oktober 1970,
ergänzt am 16. November 1970 [Z 306 a]

[*] Doz. Dr. F. A. Neugebauer und cand. chem. S. Bamberger
Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung
69 Heidelberg, Jahnstraße 29

[1] Aminyle, 2. Mitteilung. – 1. Mitteilung: F. A. Neugebauer u. P. H. H. Fischer, Chem. Ber. 98, 844 (1965).

[2] H. Wieland, Liebigs Ann. Chem. 381, 200 (1911).

[3] T. Garofano u. M. Santangelo, Ric. Sci. Rend. Sez. A 4, 75 (1964);
A. R. Forrester, J. H. Hay u. R. H. Thomson: Organic Chemistry of Stable Free Radicals. Academic Press, London 1968;
D. A. Wiersma u. J. Kommandeur, Mol. Phys. 13, 241 (1967);
D. A. Wiersma, J. H. Lichtenbelt u. J. Kommandeur, J. Chem. Phys. 50, 2794 (1969); T. Shida u. A. Kira, J. Phys. Chem. 73, 4315 (1969).

[4] H. M. McConnell, J. Chem. Phys. 24, 632, 764 (1956); M. Karplus u. G. K. Fraenkel, ibid. 35, 1312 (1961).

[5] E. W. Stone u. A. H. Maki, J. Chem. Phys. 39, 1635 (1963).

[6] R. D. Dalton u. A. Lieberman, J. Amer. Chem. Soc. 91, 1194 (1969).

[7] A. D. McLachlan, Mol. Phys. 3, 233 (1960).

[8] Analytisch belegt.

[9] Zum Syntheseweg vgl. M. M. Chen, A. F. D'Adamo u. R. J. Walter, J. Org. Chem. 26, 2724 (1961).

Diarylamin-Radikalkationen^[1]

Von Franz A. Neugebauer und Stephan Bamberger^[*]

Die Oxidation von Diarylaminen in CF₃COOH mit ≈ 0.5 Äquivalente Bleitetraacetat ergibt in vielen Fällen intensiv blaue Lösungen von Diarylamin-Radikalkationen (1), die wir ESR-spektroskopisch untersucht haben (Tabelle, Abb. 1, 2). Das ESR-Spektrum des Diphenylamin-Radikalkations (1a) ist wegen seiner kurzen Lebensdauer im Durchfluß aufgenommen worden.

che π-Elektronensystem wie die Diarylaminyle und können als protonierte Diarylaminyle aufgefaßt werden. Die ESR-Kopplungskonstanten der Grundkörper Diphenylaminyl^[1] und (1a) weichen nur geringfügig voneinander ab; die berechnete Spindichtenverteilung für Diphenylaminyl^[1] gilt auch für (1a).

$$\begin{array}{c} \text{Ar} \quad \text{Ar} \\ | \quad | \\ \text{N}^{\oplus} \\ | \\ \text{H} \end{array}$$

(1)

$$\begin{array}{c} \text{Ar} \quad \text{Ar} \\ | \quad | \\ \text{N}^{\oplus} \\ | \\ \text{Ar} \end{array}$$

(2)

Elektronendonor-Substituenten, vorzugsweise in *p*- und/oder *o*-Stellung, verstärken die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in (1) und erniedrigen a^N . Gegenläufig wirken raumfüllende *o*-Substituenten, die die Einebnung des π-Systems stören. In (1f) überspielt die Elektronendonoreigenschaft der Methylgruppe noch den entgegengesetzt wirkenden sterischen

The figure shows two ESR spectra. The top spectrum is the experimental signal, which is a broad, multi-line pattern characteristic of a radical cation. Below it is a simulated spectrum, which is a much narrower, more resolved set of peaks. A horizontal scale bar labeled '10 G' is positioned between the two spectra.

Abb. 1. ESR-Spektrum des Diphenylamin-Radikalkations (1a) in CF₃COOH; darunter simuliert (Linienbreite 0.3 G).

This figure displays two ESR spectra. The top spectrum is the experimental signal for the Bis(3,5-di-tert.-butyl-phenyl)amin-Radikalkation (1d) in CF₃COOH, showing a complex multi-line pattern. Below it is a simulated spectrum with a wider line width. A horizontal scale bar labeled '10 G' is located between the two spectra.

Abb. 2. ESR-Spektrum des Bis(3,5-di-tert.-butyl-phenyl)amin-Radikalkations (1d) in CF₃COOH; darunter simuliert (Linienbreite 0.5 G).

Tabelle. Kopplungskonstanten der Diarylamin-Radikalkationen in CF₃COOH (in Gauß).

Verb.	Ar, Substituenten am Phenyl	a^N	$a^{H_{NH}}$	a^{H_o}	a^{H_m}	a^{H_p}
(1a)	–	9.17	11.14	3.51	1.36	4.88
(1b)	4-CH ₃	8.70	10.50	3.28	1.06	6.10 (CH ₃)
(1c)	4-(CH ₃) ₂ C	8.69	10.44	3.25	1.05	0.24 [C(CH ₃) ₃]
(1d)	3,5-[(CH ₃) ₂ C] ₂	8.64	10.50	3.36	–	5.15
(1e)	4-OCH ₃	8.06	9.56	2.72	0.40	1.06 (OCH ₃)
(1f)	2,6-(CH ₃) ₂ , 4-OCH ₃	7.05	8.61	1.73 (CH ₃)	0.24	1.05 (OCH ₃)
(1g)	2,4,6-(OCH ₃) ₃	7.41	9.15	0.59 (OCH ₃)	0.43	0.76 (OCH ₃)

Das ESR-Spektrum von (1e) ist schon früher beim Lösen von Bis(*p*-methoxy-phenyl)nitroxid in CF₃COOH beobachtet, aber dem protonierten Nitroxid zugeschrieben worden^[2]. Das gefundene $a^N/a^{H_{NH}}$ -Verhältnis von 0.84 stützt unsere Zuordnung. (Zum Vergleich: protoniertes 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-N-oxid: $a^N/a^{H_{NH}}$ = 6.6^[3]; *p*-Phenyldiamin-Radikalkation: $a^N/a^{H_{NH}}$ = 0.9^[4] und H₃N[⊕]: $a^N/a^{H_{NH}}$ = 0.75^[5]). Bis(*p*-methoxy-phenyl)nitroxid disproportioniert^[6] in CF₃COOH und bildet u. a. das Radikalkation (1e).

Die untersuchten Radikalkationen sind Vertreter einer neuen Reihe sekundärer Amin-Radikalkationen. Sie besitzen das glei-

Einfluß, sodaß die Spindichte am Stickstoff geringer als in (1e) ist. Werden aber die *o*-Methylsubstituenten durch die größeren Methoxysubstituenten ersetzt, dann überwiegt der sterische Einfluß [(1g)].

Diarylmin-Radikalkationen sind Derivate der eingehend untersuchten Triarylamin-Radikalkationen (2)^[7–11]. Die Kopplungskonstanten a^N von (1) sind ≈ 10% kleiner als die der entsprechenden (2)-Derivate^[8, 10], die Kopplungskonstanten der Ringsubstituenten in (1) aber umgekehrt beträchtlich größer als in (2)^[8]. In den beiden Arylresten von (1) befindet sich ins-

48

Angew. Chem. / 83. Jahrg. 1971 / Nr. 1