

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. A4, 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. Liebman, J. Amer. Chem. Soc. 91, 1194 (1969).

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

[8] Analytisch belegt.

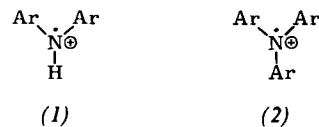
[9] Zum Syntheseweg vgl. M. M. Chen, A. F. D'Adamo u. R. J. Walter, J. Org. Chem. 26, 2724 (1961).

Diarylamin-Radikalkationen^[1]

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

Die Oxidation von Diarylaminen in CF₃COOH mit ≈0.5 Äquivalenten 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^[11] und (1a) weichen nur geringfügig voneinander ab; die berechnete Spindichtenverteilung für Diphenylaminyl^[11] gilt auch für (1a).



Elektronendonator-Substituenten, vorzugsweise in *p*- und/oder *o*-Stellung, verstärken die Delokalisation 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

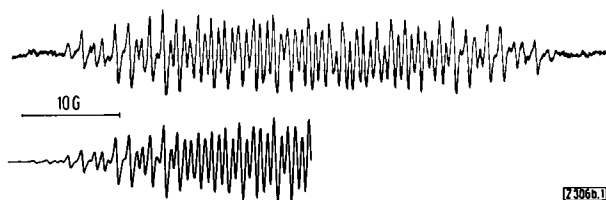


Abb. 1. ESR-Spektrum des Diphenylamin-Radikalkations (1a) in CF₃COOH; darunter simuliert (Linienbreite 0.3 G).

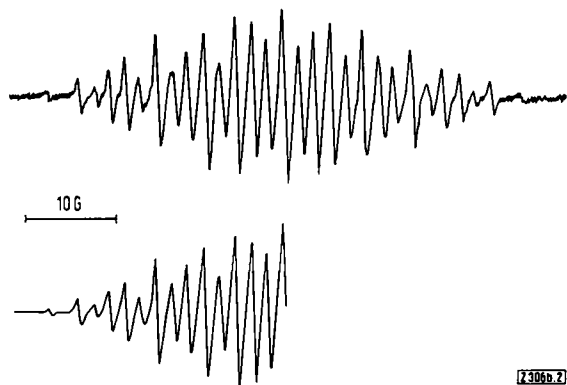


Abb. 2. ESR-Spektrum des Bis(3,5-di-tert.-butyl-phenyl)amin-Radikalkations (1d) in CF₃COOH; darunter simuliert (Linienbreite 0.5 G).

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

Verb.	Ar, Substituenten am Phenyl	a^{N}	$a^{\text{H}_{\text{NH}}}$	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) ₃ C	8.69	10.44	3.25	1.05	0.24 [(CH ₃) ₃ C]
(1d)	3,5-[(CH ₃) ₃ 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 $a^{\text{N}}/a^{\text{H}_{\text{NH}}}$ -Verhältnis von 0.84 stützt unsere Zuordnung. (Zum Vergleich; protoniertes 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidin-N-oxid: $a^{\text{N}}/a^{\text{H}_{\text{NH}}} = 6.6$ ^[3], *p*-Phenylendiamin-Radikalkation: $a^{\text{N}}/a^{\text{H}_{\text{NH}}} = 0.9$ ^[4] und H₃N⁺: $a^{\text{N}}/a^{\text{H}_{\text{NH}}} = 0.75$ ^[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)].

Diarylamin-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-

gesamt mehr Spindichte als in den drei Arylresten von (2). Dies beruht auf einer sehr starken Verdrillung der Arylreste von (2) in der N-C-Substituentenachse.

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

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

[1] Aminyle, 3. Mitteilung. – 2. Mitteilung: F. A. Neugebauer u. S. Bamberger, *Angew. Chem.* 83, 47 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, Nr. 1 (1971).

[2] H. Hogeveen, H. R. Gersmann u. A. P. Praat, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 85, 1063 (1967).

[3] B. M. Hoffmann u. T. B. Eames, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 2169 (1969).

[4] L. H. Piette, P. Ludwig u. R. N. Adams, *Anal. Chem.* 34, 916 (1962).

[5] T. Cole, *J. Chem. Phys.* 35, 1169 (1961).

[6] Vgl. K. H. Meyer u. W. Reppe, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 54, 327 (1921), siehe S. 328.

[7] H. Wieland, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 40, 4260 (1907); H. Wieland u. E. Wecker, *ibid.* 43, 699 (1910).

[8] E. T. Seo, R. F. Nelson, J. M. Fritsch, L. S. Marcoux, D. W. Leedy u. R. N. Adams, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 3498 (1966).

[9] R. I. Walter, *J. Amer. Chem. Soc.* 77, 5999 (1955).

[10] R. I. Walter, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 1923 (1966).

[11] H. van Willigen, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 2229 (1967).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Triplet-Biradikale bei der Cycloaddition

Von Paul D. Bartlett [*]

Photosensibilisierte Cycloadditionen kommen bekanntlich durch Energieübertragung vom Sensibilisator im angeregten Tripletzustand auf den Cycloadditionspartner mit der günstigsten Triplet-Anregungsenergie zustande. An derartigen Reaktionen kann das Verhalten biradikalischer Zwischenstufen studiert werden.

Der Verlust der Konfiguration von Alkenen bei der Cycloaddition beruht darauf, daß im intermediären Biradikal Rotationen um Einfachbindungen stattfinden. Selbst Singulett-Radikale verlieren weitgehend ihre Konfiguration, während sie in eine geeignete Konformation für den Ringschluß übergehen; bei Triplet-Radikalen wird die Lebensdauer und damit die Zeit für die Rotation noch dadurch verlängert, daß vor der Bindungsbildung eine Spinkkehr nötig ist.

Die thermische Cycloaddition von *cis*- oder *trans*-2-Buten an Cyclopentadien verläuft stereospezifisch unter 1,4-Addition; die photosensibilisierte Reaktion ergibt eine Mischung aus drei 1,4- und vier 1,2-Cycloaddukten.

Bei den photosensibilisierten Cycloadditionen folgender Alkene an Cyclopentadien wurden alle Produkte identifiziert und quantitativ analysiert: *cis*- und *trans*-2-Buten (von B. D. Kramer), *cis*- und *trans*-1,2-Dichloräthylen (von O. A. Wersel), *cis*- und *trans*-1,2-Dichlor-1,2-difluoräthylen (von R. Wheland) sowie *cis*- und *trans*-1-Chlorpropen (von L. A. Hull). In allen Fällen geht die Konfiguration zwar weitgehend verloren; dennoch sind die Produkte aus den *cis*- und den *trans*-Olefinen in mancher Hinsicht verschieden:

1. Aus den *trans*-Alkenen entsteht ein höherer Anteil der diastereomeren Biradikale in threo-Konfiguration als aus den *cis*-Alkenen.

2. *trans*-Alkene liefern dementsprechend ein höheres Verhältnis von 1,4- zu 1,2-Addukten als *cis*-Alkene. (Bei den 2-Butenen läßt sich dieser Effekt nicht bei 30° C, sondern erst bei –15° C beobachten.)

3. In sechs von zehn Fällen zeigen die aus dem gleichen Biradikal gebildeten Paare von 1,2-Cycloaddukten ein „Überkreuzen“, derart, daß das *cis*/*trans*-Verhältnis bei den Addukten aus *trans*-Alkenen größer als bei denen aus *cis*-Alkenen ist, und zwar um Faktoren bis zu 4. Da bei den 1,4-Addukten kein „Überkreuzen“ auftritt, wird folgende Deutung vorgeschlagen:

a) Die Biradikale liegen zu Anfang bevorzugt in der für den 1,4-Ringschluß geeigneten Konformation vor; dabei bleibt die ursprüngliche Konfiguration des Olefins erhalten. b) Der Übergang dieser Konformation in die für den 1,2-Ringschluß günstige Konformation ist mit einer Inversion von *cis* nach *trans* oder umgekehrt gekoppelt. c) Es resultiert ein Nettofluß von Biradikalen von der 1,4- in die 1,2-Konformation, der

sich einem Netto-„Überkreuzen“ bei der stereochemischen Äquilibrierung überlagert, die ihrerseits erst durch die lange Lebensdauer der Triplet-Biradikale möglich wird. Diese Kopplung von Rotationen könnte mechanisch und hochspezifisch sein, oder sie könnte in Analogie zur erzwungenen Inversion bei 1,3-sigmatropen Umlagerungen durch Orbitalsymmetrie-Überlegungen zu verstehen sein.

[GDCh-Ortsverband Ruhr, am 21. September 1970 in Mülheim/Ruhr] [VB 259]

[*] Prof. Dr. P. D. Bartlett
Harvard University, Department of Chemistry
Cambridge, Massachusetts 02138 (USA)

Sauerstoffadsorption an Gold und ihr Einfluß auf die Kinetik elektrochemischer Reaktionen

Von Gerhard M. Schmid[*]

Die Sauerstoffadsorption an Gold in 1 M H₂SO₄ oder 1 M HClO₄ nimmt bei Potentialen > 1.25 V linear mit dem Potential zu, wobei eine Monoschicht (zwei Elektronen pro Oberflächenatom) bei 1.45 V erreicht wird. Bei 1.70 V ist eine zweite Monoschicht aufgewachsen. Die Adsorption zeigt Hysterese; Sauerstoff, adsorbiert bei Potentialen zwischen 1.25 und 1.70 V, wird erst bei Potentialen < 1.25 V von der Oberfläche entfernt. Dabei konnte kein Unterschied zwischen der ersten und der zweiten Monoschicht entdeckt werden. In sauren, chloridionenhaltigen Lösungen ist der Auflösungsstrom des Goldes, das als AuCl₄ in Lösung geht, direkt proportional der sauerstofffreien Oberfläche. Nach Bildung einer Sauerstoffmonoschicht hört die Auflösung auf, die Elektrode ist passiv. Der adsorbierte Sauerstoff erniedrigt allerdings die scheinbare Geschwindigkeitskonstante der Ce^{III}/Ce^{IV}-Reaktion in 1 M H₂SO₄ nur von 12 × 10⁻⁴ cm/s (freie Oberfläche) auf 3 × 10⁻⁴ cm/s (Monoschicht). Bei weiterer Belegung bis zu zwei Monoschichten bleibt die Geschwindigkeitskonstante unverändert. Der Ladungsdurchtrittskoeffizient, α = 0.65, ist von der Sauerstoffbelegung unabhängig. Die Änderung der Geschwindigkeitskonstante kann durch eine Änderung des Potentialgefälles in der inneren Doppelschicht um 8 mV erklärt werden. Anschließend wird der adsorbierte Sauerstoff in das Metallgitter eingebaut, ist ein guter Elektronenleiter und ändert die Potentialverhältnisse in der inneren Doppelschicht nur geringfügig. [GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden, am 15. September 1970 in Mainz] [VB 258]

[*] Prof. Dr. G. M. Schmid
University of Florida
Department of Chemistry
Gainesville, Florida 32601 (USA)