

ANGEWANDTE CHEMIE

87. Jahrgang 1975

Heft 23

Seite 823–850

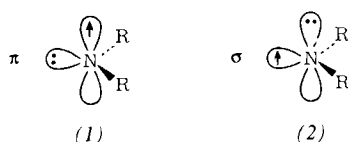
Aminyl-Radikale

Von Wayne C. Danen und Franz A. Neugebauer^[*]

Das Interesse an Aminyl-Radikalen, insbesondere an ihrer elektronischen Struktur, hat in jüngster Zeit zahlreiche Untersuchungen auf diesem Gebiet angeregt. Dieser Aufsatz gibt einen Überblick über die wichtigsten Verfahren zur Erzeugung von Aminylen, über ihre besondere Reaktivität und ihre elektronischen Eigenschaften.

1. Einleitung

Die Reaktionen von Aminyl-Radikalen (Aminylen) erlangen zunehmende Bedeutung in der Amin-Chemie, bei der Deutung biologischer Prozesse und besonders bei der Deutung der Photolyse oder γ -Bestrahlung stickstoffhaltiger Verbindungen. Am zentralen Stickstoffatom der Aminyle befindet sich neben dem ungepaarten Elektron noch ein freies Elektronenpaar, so daß der Grundzustand des Radikals entweder durch eine π - (1) oder eine σ -Elektronenkonfiguration (2) wiedergegeben werden könnte.

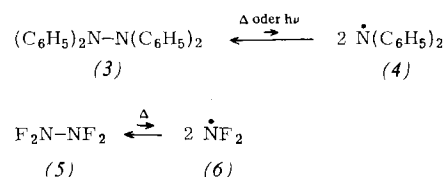


Die Frage nach der tatsächlichen Elektronenkonfiguration in Aminylen hat in den letzten Jahren zahlreiche Untersuchungen auf diesem Gebiet veranlaßt. Nach einiger Zeit kontroverser Diskussion, die zum Teil auf irrtümlich interpretierten experimentellen Ergebnissen beruhte (oft handelte es sich in Wahrheit um Nitroxide $R_2\dot{N}O$), kann man jetzt zumindestens auf Teilgebieten einen zusammenhängenden Überblick über

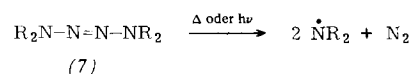
die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Aminyle geben.

2. Bildung

Das erste Aminyl-Radikal wurde 1911 von H. Wieland^[1] nachgewiesen. Er entdeckte, daß Tetraphenylhydrazin (3) bei 100 °C thermisch unter Bildung grüner Diphenylaminyl-Radikale (4) dissoziiert, die auch durch Bestrahlung des Hydrazins mit UV-Licht erhalten werden können^[2, 3]. Auf gleiche Weise läßt sich Difluoraminyl (6) erzeugen, dessen thermisches Gleichgewicht mit dem Dimer (5) eingehend untersucht wurde^[4].



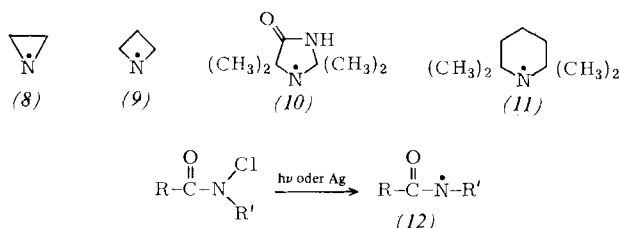
Die thermische oder photolytische Zersetzung von 2-Tetrazenen (7)^[5–7] ist ein bequemes Herstellungsverfahren für viele alkyl- und arylsubstituierte Aminyle. Dialkylaminyle können auch durch Photolyse von Di-*tert*-butylperoxid in Gegenwart von Dialkylaminophosphanen erhalten werden^[8].



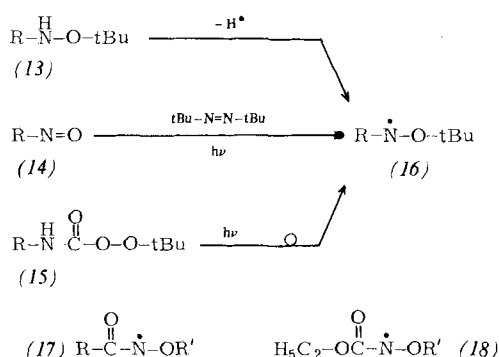
Den Grundkörper der Aminyle, das $\dot{N}H_2$ -Radikal, beobachtete man bei der Photolyse von Ammoniak in einer Argon-Ma-

[*] Prof. Dr. W. C. Danen
Department of Chemistry, Kansas State University
Manhattan, Kansas 66506 (USA)
Doz. Dr. F. A. Neugebauer
Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Abt. Organische Chemie
69 Heidelberg, Jahnstraße 29

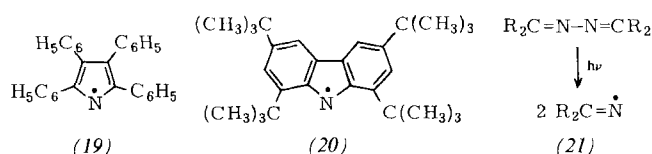
trix^[9]. Phenylaminyl, durch γ -Bestrahlung von Anilin erzeugt, wurde in einer Adamantan-Matrix untersucht^[10]. Dieses und andere arylsubstituierte Aminyle, z. B. das ziemlich stabile 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylaminyl^[11], konnten auch bei der Blitzlichtphotolyse der zugehörigen Amine beobachtet werden^[12]. Die Abstraktion des NH-Wasserstoffs von Aminen durch Hydroxyl-^[13, 14] oder *tert*-Butoxyl-Radikale bei tiefen Temperaturen lieferte eine Anzahl interessanter Aminyle, z. B. die gespannten cyclischen Verbindungen 1-Aziridinyl (8) und 1-Azetidinyl (9)^[15]. Die sterisch abgeschirmten Aminyle (10) und (11)^[16], Acylaminyle (12)^[17-19] und andere wurden durch Photolyse der entsprechenden *N*-Chloramine oder durch Umsetzung solcher Verbindungen mit Ag oder Ag⁺ erzeugt^[20].



Eine Vielzahl von *N*-Alkoxyaminyle vom Typ (16) wurde durch Photolyse von *O*-Alkylhydroxylaminen (13)^[21], durch Abstraktion des Wasserstoffatoms am Stickstoffatom von (13) mit Methyl- oder *tert*-Butoxyl-Radikalen^[21] oder mit Bleitetracetat^[22] sowie durch Abfangen von *tert*-Butyl-Radikalen mit Nitrosoverbindungen hergestellt (14)^[23]. Dieselbe Art von Aminylen beobachtete man auch bei der photolytischen Zersetzung von *tert*-Butyl-*N*-alkylperoxycarbamaten (15)^[21] und bei der Umsetzung von Arylaminen mit *tert*-Butoxyl-Radikalen^[21]. Analog wurden *N*-Alkoxy-acylaminyle (17)^[20] und *N*-Alkoxy-äthoxycarbonylaminyle (18)^[21] durch Wasserstoffabstraktion aus den zugrundeliegenden Verbindungen erhalten.



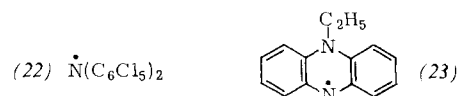
Stabile Aminyle wurden meistens durch Dehydrierung der Amine mit Ag₂O^[24, 25] oder mit PbO₂^[26, 27] hergestellt, z. B. Tetraphenyl-1-pyrrolyl (19)^[27] oder durch Elektronentransfer mit K₃Fe(CN)₆^[28, 29], mit Br₂^[30] oder mit J₂^[31] aus den entsprechenden Amin-Anionen. Ein Beispiel ist (20)^[31].



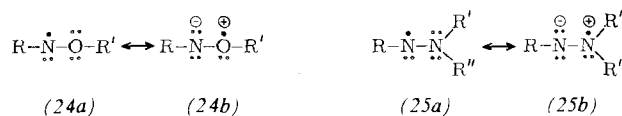
Iminyl-Radikale (21) sind durch Photolyse von Azinen^[32] oder Lösungen von Ketiminen in Di-*tert*-butylperoxid^[33] leicht zugänglich. Sie werden auch im Verlauf der thermischen Umlagerung von Verbindungen wie *O*-Diphenylmethylenamino-*N,N*-dimethylthiocarbamat beobachtet^[34] und treten öfter auf, wenn Amine energiereicher Strahlung ausgesetzt werden^[35-38].

3. Reaktivität

Die meisten Aminyl-Radikale sind ziemlich kurzlebig und werden oft nur bei tiefen Temperaturen ESR-spektroskopisch beobachtet. Extrem kurzlebige Radikale, z. B. Diacylaminyle, ließen sich nur durch Abfangen mit 2-Methyl-2-nitrosopropan nachweisen^[19, 20, 39]. Die Stabilität der Aminyle wird durch die sterische Abschirmung des Aminyl-Stickstoffs erheblich beeinflusst. Typische Beispiele für eine derartige Stabilisierung sind die monomeren Radikale (20) und (22); Bis(pentachlorphenyl)aminyl (22) ist nahezu unbegrenzt haltbar^[40].

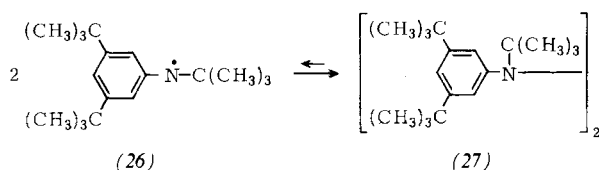


Die Lebensdauer der Aminyle wird auch durch die mesomere Stabilisierung der Radikale erheblich beeinflusst. Als Beispiel für eine weitgehende Delokalisation des ungepaarten Elektrons dient das tiefrote 10-Äthyl-5-phenazinyl (23)^[26]. Daß die Alkoxyaminyle R- $\dot{\text{N}}$ -OR' stabiler als die Alkylaminyle R- $\dot{\text{N}}$ -R' sind, beruht offensichtlich auf dem Beitrag der Grenzform (24b). Diese Resonanz erinnert an die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in Hydrazyl-Radikalen (25), die als ein besonderer Typ von Aminyl-Radikalen aufgefaßt werden können. Weiterhin scheint das Zusammenwirken von Elektronendonoren- und Elektronenakzeptor-Substituenten innerhalb desselben Moleküls („Push-Pull-Aminyle“)^[22, 25] zur Stabilität der betreffenden Radikale beizutragen.

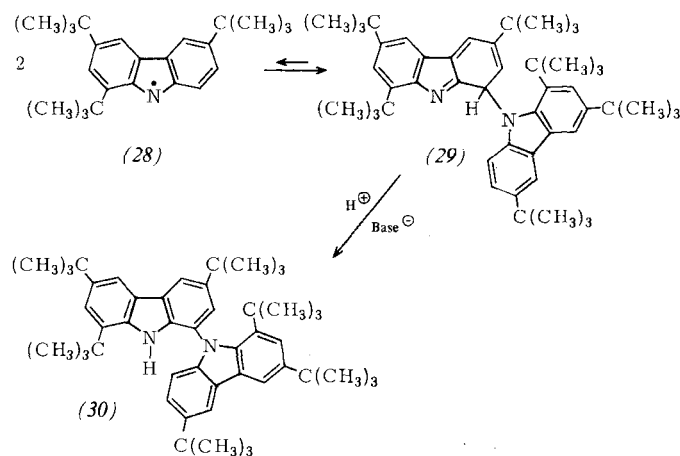


Wenn die Rekombination nicht durch sterische Effekte verhindert wird, dimerisieren Aminyle gewöhnlich zu Hydrazinen, die in den meisten Fällen thermisch nur sehr schwer dissoziieren. Nicht alle Substituenten, die eine erhöhte Delokalisierung bewirken, fördern die thermische Dissoziation der arylsubstituierten Hydrazine. Die bei der Untersuchung des Einflusses der vier *p*-Substituenten an Tetraphenylhydrazin gefundene Reihenfolge: N(CH₃)₂ > OCH₃ > CH₃ > H > COOC₂H₅ > CN > NO₂ zeigt an, daß die Dissoziation arylsubstituierter Hydrazine überwiegend durch den Hydrazin-Grundzustand bestimmt wird, nämlich durch die Wechselwirkung der freien Elektronenpaare an den Stickstoffatomen mit den *p*-Substituenten und weitaus weniger durch die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons im Aminyl^[3, 7, 41]. Die Geschwindigkeitskonstante der Tetraphenylhydrazin-Dissoziation wurde

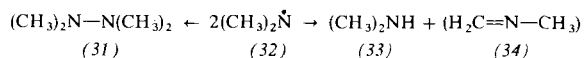
mit mehreren Methoden gemessen; die gefundenen Werte streuen erheblich (E_a : 24.6–30.6 kcal/mol)^[42–44]. Die Untersuchung des Gleichgewichtes $(26) \rightleftharpoons (27)$ ergab $\Delta H^0 = 31.2$ kcal/mol und $\Delta H^\ddagger = -2.2$ kcal/mol^[45].



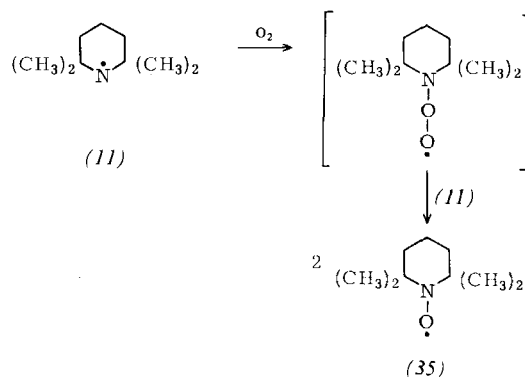
Eine starke sterische Abschirmung des Aminyl-Stickstoffs kann wie in (29) zu einer C—N-Verknüpfung führen^[31]. Spuren von Säure oder Base isomerisieren (29) augenblicklich und irreversibel zu (30). Für Dimere von 1-Pyrrolyl- und 1-Imidazolyl-Radikalen werden ebenfalls C—N-Strukturen analog zu (29) vorgeschlagen^[46]; wahrscheinlich bilden sich die Disproportionierungsprodukte bei der thermischen Zersetzung der Tetraarylhydrazine über kurzlebige, kinetisch bevorzugt entstehende C—N-Dimere^[47–50]. In Spezialfällen kann eine weitgehende Delokalisierung des ungepaarten Elektrons im Aminyl zur Bildung von C—C-Dimeren führen^[28].



Die andere wichtige Selbstreaktion der Aminyle ist ihre Disproportionierung, bei der gewöhnlich ein β -Wasserstoffatom übertragen wird. Steht kein anderer Reaktionspartner zur Verfügung, ergibt Dimethylaminyl (32) nicht nur Tetramethylhydrazin (31), sondern auch Dimethylamin (33) und das Imin (34)^[51–53], das weiter trimerisiert und polymerisiert.

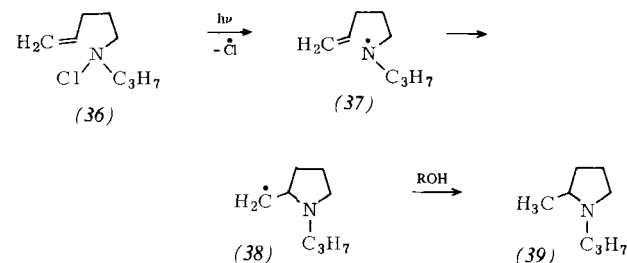


Aminyle kombinieren mit $\dot{\text{N}}\text{O}$ und auch mit C-Radikalen^[11]. Beim Abfangen mit Nitrosoverbindungen entstehen stabile Nitroxide, die sich ESR-spektroskopisch leicht nachweisen lassen^[19, 20, 39]. In schlecht entgastem Aminylproben werden öfter Nitroxide beobachtet^[7, 53]. Neuere Experimente zeigen^[53], daß 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidyl (11) schnell und quantitativ mit Sauerstoff unter Bildung des Nitroxids (35) reagiert. Diese Reaktion kann auch bei anderen Aminylen auftreten. Stabile arylsubstituierte Aminyle, z. B. (20), reagieren jedoch nicht mit Luftsauerstoff.



Aminyle gelten als schwache Wasserstoffabstrahenten, da sie anscheinend nur aktivierte Wasserstoffatome abspalten, zum Beispiel von Benzyl- oder Allylgruppen^[54–56], von Thiolen^[57] usw. Es wurde jedoch beobachtet, daß Aminyle, z. B. (11), leicht Wasserstoff von Lösungsmitteln abstrahieren, wenn ihre Selbstreaktionen durch geeignete Substitution erschwert werden^[53, 58].

Obwohl Aminyle sich im allgemeinen nicht an einfache Alkene addieren^[54, 55, 59], scheint Dimethylaminyl mit Äthylen zu reagieren^[60]. Die Photolyse des *N*-Chloramins (36) in einem neutralen Medium (Methanol, Isopropanol) ergibt als Hauptprodukt das cyclische Amin (39)^[61]. In ähnlicher Weise addieren sich Acylaminyle intramolekular an aromatische Ringsysteme^[62].



Aminyle können offenbar auch $\text{S}_{\text{H}}2$ -Reaktionen an metallischen Zentren eingehen. So wurde bei der Bestrahlung von 1,1,4,4-Tetramethyl-2-tetrazen und $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sb}$ in Toluol bei -81°C das Äthyl-Radikal ESR-spektroskopisch beobachtet^[63]. Weitere mögliche Reaktionen von Aminylen, z. B. mit Grignard-Reagentien sowie mit Organoquecksilber- und Organoaluminium-Verbindungen, sind in den Tabellen von Ingold und Roberts angegeben^[64].

4. Elektronische Eigenschaften und ESR-Ergebnisse

4.1. Alkylaminyle

Wie eingangs erwähnt, zeichnen sich Aminyle dadurch aus, daß das zentrale Stickstoffatom sowohl ein ungepaartes Elektron als auch ein freies Elektronenpaar besitzt; sie könnten deshalb entweder in einem π - oder einem σ -Elektronengrundzustand auftreten. Wir bezeichnen ein Aminyl als π -Radikal, wenn sich das ungepaarte Elektron vorwiegend im 2p-Orbital des Stickstoffs befindet. Ist das ungepaarte Elektron in einem Hybridorbital mit einem bestimmten s-Anteil lokalisiert, handelt es sich um ein σ -Radikal. Die Ergebnisse der ESR-Unter-

suchungen an Aminylen sprechen überzeugend dafür, daß Dialkylaminyle und viele verwandte Aminyl-Radikale in einer π -Konfiguration (1) vorliegen. Wie die Daten in Tabelle 1 zeigen, sind in Aminylen recht unterschiedlichen Typs a^N und g weitgehend konstant. Die a^N -Kopplungskonstanten sollten empfindlich auf die Art des Orbitals ansprechen, in dem sich das ungepaarte Elektron befindet. Sie sollten große Werte annehmen, wenn das Orbital wie bei (2) beträchtlichen s-Charakter aufweist, da ein Elektron im 2s-Orbital des Stickstoffs einen Wert von ca. 550 G ergibt^[65]. Neue Ergebnisse an Brückenkopffamin-Radikalkationen deuten jedoch an, daß a^N auf die Elektronenkonfiguration weniger empfindlich anspricht als a^{13C} ^[66].

Tabelle 1. a^N -Kopplungskonstanten und g -Faktoren ausgewählter Aminyl-Radikale.

		a^N [G]	g -Faktor
$H_2\dot{N}$:	(40) [9, 79]	10.3–18.0 [a]	2.0048
$(CH_3)_2\dot{N}$:	(32) [6, 68]	14.78	2.0044
$F_2\dot{N}$:	(6) [80]	16	2.009
$\text{D}\dot{N}$:	(8) [15]	12.52	2.0043
$H_2C-\dot{N}$:	(41) [37, 81]	9.5–15 [a]	2.0031
$H_3C-\dot{N}OCH_3$	(42) [21]	14.30	2.0048

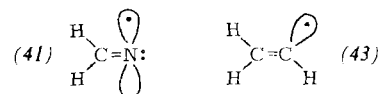
[a] a^N hängt vom Medium (von der Matrix) ab. In stärker inerte Umgebung werden kleinere Werte gefunden; die größeren Werte zeigen einen gewissen Amin-Radikalkation-Charakter an, der durch Wasserstoffbrücken zum Lösungsmittel bzw. zur Matrix verursacht wird.

Die in Tabelle 1 angegebenen experimentellen Werte sind mit einer Anordnung des ungepaarten Elektrons in einem p-Orbital des Stickstoffs völlig im Einklang, wenn auch viele analog aufgebaute C-Radikale als σ -Radikale bekannt sind. Der geringe Anstieg von a^N beim Übergang von (40) zu (32) läßt sich durch Vergrößerung des Bindungswinkels (für $H_2\dot{N}$ 103.3°^[67] gegenüber $\approx 117^\circ$ für $(CH_3)_2\dot{N}$ ^[68]) und durch die $\pi \rightarrow \sigma$ -Spinpolarisation erklären, die für eine C–N-Bindung effektiver ist als für eine N–H-Bindung^[69]. Einen ähnlichen Effekt zeigt $\dot{C}H_3$ ($a^{13C} = 38.34$ G)^[70] gegenüber $\dot{C}(CH_3)_3$ ($a^{13C} = 46.2$ G)^[70]. In diesem Fall wird der größere Wert des *tert*-Butyl-Radikals jedoch auf eine nicht planare Geometrie zurückgeführt^[71, 72].

C-Radikale setzen aus elektronischen Gründen das ungepaarte Elektron leicht in ein Hybridorbital. Nach Pauling^[73] werden die Geometrie eines $\dot{M}X_3$ -Radikals und der Hybridcharakter des Orbitals des ungepaarten Elektrons hauptsächlich durch die Elektronegativitätsdifferenz zwischen M und X bestimmt. Ein elektronegativer Substituent, der für seine Bindung zu M einen erhöhten p-Charakter beansprucht, verstärkt den s-Charakter des Orbitals des ungepaarten Elektrons^[74]. Die großen a^{13C} -Kopplungen von $\dot{C}HF_2$ (148.8 G)^[75] und $\dot{C}F_3$ (271.6 G)^[75] zeigen diesen Effekt deutlich; a^N von $\dot{N}F_2$ (6) dagegen ist nur wenig größer als a^N von $\dot{N}H_2$. Das Cyclopropyl-Radikal besitzt gleichfalls eine pyramidale Anordnung am zentralen C-Atom^[76], das verwandte 1-Aziridinyl-Radikal (8) weist jedoch einen a^N -Wert auf, der mit einer Anordnung des ungepaarten Elektrons in einem reinen 2p-Orbital am Stickstoff vereinbar ist.

Das Vinyl-Radikal (43) ist nicht linear bezüglich der C=C–H-Gruppierung ($a^{13C} = 107.57$ G)^[70], geschätzter HCC-

Winkel 151°, $a^{H_{trans}} = 68.5$ G, $a^{H_{cis}} = 34.3$ G^[77]); im strukturverwandten Methaniminyl-Radikal (41) hingegen befindet sich das ungepaarte Elektron in einem 2p-Orbital am Stickstoff, und die beiden Wasserstoffatome sind äquivalent ($a^H \approx 89$ G)^[37]. Schließlich ist auch für eine Anzahl sauerstoffsubstituierter Alkyl-Radikale eine pyramidale Struktur nachgewiesen worden^[78], a^N wird jedoch durch die Einführung eines Alkoxyrestes am Aminyl-Stickstoff wie in Methoxy(methyl)aminyl (42) nicht entscheidend verändert.

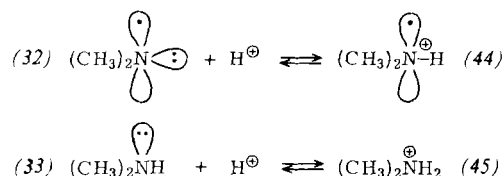


Die Ergebnisse von INDO-Rechnungen für (40)^[69], (32)^[6], (8)^[115], (41)^[35] und (42)^[21] stimmen sehr gut mit den Schlußfolgerungen aus den a^N -Kopplungen überein, d. h., diese Aminyle sind π -Radikale, bei denen die Elektronendichte des ungepaarten Elektrons hauptsächlich im 2p-Orbital des Stickstoffs lokalisiert ist.

Die auffallenden Unterschiede zwischen Alkyl- und Aminyl-Radikalen lassen sich leicht erklären. Wenn in einem trigonalen C-Radikal die Bindungen der Substituenten zum zentralen C-Atom starken p-Charakter aufweisen, wird der am zentralen C-Atom verbleibende s-Anteil in das Orbital mit dem ungepaarten Elektron gezwungen. In den Aminylen hingegen nimmt das Orbital des freien Elektronenpaares bereitwillig derartige s-Anteile auf. Energetisch gesehen ist es viel günstiger, den s-Anteil in einem solchen Zweielektronen-Orbital unterzubringen als in einem einfach besetzten Orbital.

In einer ausführlichen Analyse der $\pi \rightarrow \sigma$ -Polarisation in Aminylen wurden „energie-lokalisierte“ Orbitale von INDO-Wellenfunktionen untersucht^[69]. Die Analyse der Polarisationen in den lokalisierten Orbitalen ergab, daß die Bindungselektronenpaare am meisten zur positiven Spindichte am Stickstoff (s und p zusammengenommen) beitragen. Überraschenderweise erhält jedoch die s-Orbitalspindichte am Stickstoff ihren wichtigsten Beitrag (positiv) vom freien Elektronenpaar, während die Bindungselektronenpaare negative Beiträge leisten.

Chemisch verhalten sich die Dialkylaminyle wie π -Radikale. Für die konjugierte Säure (44) des Dimethylaminyls wurde ein pK_a -Wert von 7.0 ± 0.5 ^[82] gemessen, den man mit dem Wert 10.7 für das Dimethylammonium-Ion (45) vergleichen kann. Die höhere Acidität von (44) resultiert aus dem größeren s-Anteil im Orbital des freien Elektronenpaares (nahezu sp^2 -hybridisiert) verglichen mit dem entsprechenden, stärker basischen Orbital (nahezu sp^3 -hybridisiert) desamins. Einfache Dialkylamin-Radikalkationen, (44) eingeschlossen, sind ebenfalls π -Radikale^[68].



Der elektronegative Stickstoff sollte Dialkylaminyle elektrophil machen. Diese Eigenschaft wurde durch eine Untersuchung der relativen Geschwindigkeiten der Wasserstoffab-

straktion von substituierten Toluolen durch Dimethylaminyll bei 136°C bestätigt. Gegen σ^+ aufgetragen ergab sich $\rho = -1.08^{[54]}$. Bei Raumtemperatur wurde kein Wasserstoff von Toluol oder Cumol abstrahiert. Die geringe Reaktivität der Dialkylaminyll bei der Wasserstoffabstraktion überrascht, da $D(N-H)$ für Dimethylamin zu 95 kcal/mol bestimmt wurde^[83]. Die Addition von Alkylaminyll an einfache Olefine und aromatische Systeme wird offenbar durch das freie Elektronenpaar beträchtlich erschwert^[54, 84]. Nach ab-initio-Berechnungen besteht zwischen den nichtbindenden Elektronen am Stickstoff und dem olefinischen Zentrum eine abstoßende Wechselwirkung; für die Addition von $\dot{N}H_2$ an Äthylen ergibt die Rechnung $E_a \approx 35-40$ kcal/mol^[85].

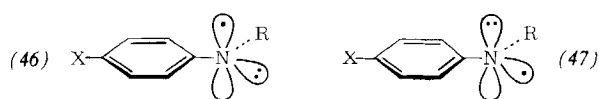
Die Abstoßung der freien Elektronenpaare spielt für die Selbstreaktionen solcher Radikale offenbar keine entscheidende Rolle, da sich die Kombinations- und Disproportionierungsprodukte von Dimethylaminyll und von Diäthylaminyll im diffusionskontrollierten Bereich ($2 \pm 1 \cdot 10^9$ mol⁻¹ s⁻¹) bilden^[53]. Das sperrigere Diisopropylaminyll reagiert aufgrund der ungünstigen Entropie ($E_a \approx 0$) mit sich selbst erheblich langsamer ($1 \pm 0.5 \cdot 10^7$ mol⁻¹ s⁻¹)^[53].

4.2. Arylaminyll

Während Alkylaminyll als π -Radikale vorliegen, kompliziert sich die Situation, sobald der Aminyl-Stickstoff einen ungesättigten, resonanzfähigen Substituenten besitzt. Arylaminyll sind derartige Systeme. Für den Einfluß der Substituenten auf die Arylgruppen solcher Radikale kann man zwei Grenzfälle in Betracht ziehen:

1. Sowohl Elektronendonator- als auch Elektronenacceptor-Substituenten delokalisieren das ungepaarte Elektron. Im Sinne der *Walter-Kriterien*^[86] für das Radikalverhalten wäre dies ein Fall der Klasse S („same“), in der beide Arten von Substituenten die Spindichte am Stickstoff verringern.

2. Elektronendonator-Substituenten ($-NR_2$, $-OR$, $-R$ usw.) delokalisieren das ungepaarte Elektron und Elektronenacceptor-Substituenten ($-NO_2$, $-CN$, $-C(O)R$ usw.) das freie Elektronenpaar. Dies wäre ein Fall der Klasse O („opposite“), da die Spindichte am Stickstoff durch Spin-Delokalisierung in die Donor-Substituenten vermindert [(46)] und aufgrund der Delokalisierung des freien Elektronenpaares in die Acceptor-Substituenten durch Spin-Lokalisierung am Stickstoff vergrößert würde [(47)]. Eine Delokalisierung eines Elektronenpaares aus einem p-Orbital wie in (47) würde nur erfolgen,



wenn der Unterschied zwischen der Delokalisierungsenergie des Elektronenpaares und der Delokalisierungsenergie eines Elektrons größer wäre als die Überführungsenergie von einem Elektron aus einem nichtbindenden Hybridorbital in das spintragende p-Orbital. Dies veranschaulicht Abb. 1. Hier wird der Übergang gezeigt von einem Fall, in dem das π -Orbital mit dem angeschlossenen Aryl-System nur in schwacher Wechselwirkung steht, bis zu der Situation, in der eine starke Resonanzwechselwirkung die Energie des π -Systems auf ein Niveau unterhalb σ senkt.

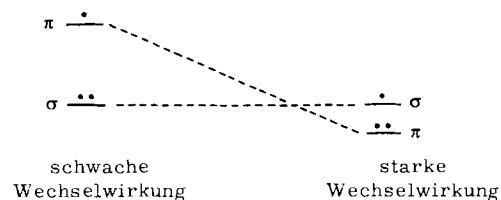


Abb. 1. Drei nichtbindende Elektronen am Stickstoff in Wechselwirkung mit einem angeschlossenen π -System.

Die ESR-Spektroskopie sollte leicht zwischen diesen beiden Grenzfällen entscheiden können. Zwei Arbeitsgruppen haben berichtet, daß Arylaminyll zur Klasse S gehören^[7, 21]. *Nelsen*^[7] fand bei der Untersuchung substituierte *N-tert*-Butylphenylaminyll, daß alle Substituenten a^N erniedrigen. Dieser Effekt ist jedoch nicht deutlich ausgeprägt, denn a^N variiert nur von 9.70 G für *N-tert*-Butylphenylaminyll bis zu 8.49 G für *N-tert*-Butyl(4-methoxyphenyl)aminyll. Ähnliche Ergebnisse wurden für eine Reihe substituierte *N-tert*-Butoxyphenylaminyll erhalten^[21], und es war zusätzlich möglich, den Einfluß der Spindelokalisierung von den polaren Beiträgen zu a^N abzugrenzen. Die a^N -Werte der entsprechenden Nitroxide korrelieren gut mit den Hammett-Substituentenkonstanten und weisen, wie es gewöhnlich in dieser und in anderen Radikalgruppen gefunden wird, auf ein Verhalten der Klasse O hin^[87].

Phenylaminyll (48) selbst ist in einer Adamantan-Matrix beobachtet worden^[110, 88a]. Die Stickstoffkopplungskonstante von 7.8 G ist erheblich kleiner als bei den oben erwähnten *N*-substituierten Phenylaminyll und sogar kleiner als bei Diphenylaminyll (8.80 G^[3]). Daraus folgt, daß die $Q(N)$ -Parameter, die a^N mit der Spindichte am Stickstoff in Beziehung setzen, bei substituierten Aminylen erheblich differieren und wahrscheinlich in der Reihenfolge $Ar_2\dot{N} > Ar\dot{N}H > R_2\dot{N} > R\dot{N}H > H_2\dot{N}$ abnehmen. Für Diphenylaminyll wurde $Q(N) = 28.6$ G^[3, 89] vorgeschlagen, während für $\dot{N}H_2$ $Q(N) = 10.4$ G gelten sollte. Die angegebene Reihenfolge der $Q(N)$ -Werte erwartet man aufgrund der abnehmenden Elektronegativitätswerte der Gruppen, die zu einer weniger wirksamen $\pi \rightarrow \sigma$ -Polarisation führen. Andere Effekte beeinflussen aber sicher ebenfalls die wechselseitige Beziehung zwischen a^N und der Spindichte am Stickstoff^[69]. Inzwischen hat man es aufgegeben, einen auf alle stickstoffhaltigen Radikale anwendbaren, allgemeinen $Q(N)$ -Parameter zu entwickeln^[90].

Phenylaminyll (48) und seine Monofluor-Derivate sind mit den isoelektronischen Radikalen Benzyl ($C_6H_5\dot{C}H_2$) und Phenoxyl ($C_6H_5\dot{O}$) verglichen worden^[88a, 88b]. Nach den ESR-Daten steigt die Gesamtspindichte im Ring beim Übergang von Benzyl zu Phenoxyl an. Hierfür verantwortlich ist die zunehmende Bedeutung der ionischen Grenzstruktur (48b), in der



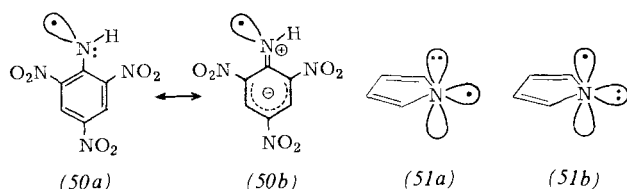
sich das ungepaarte Elektron im positiv geladenen Ring und das Elektronenpaar am äußeren C, N oder O befindet. Nach INDO-Ergebnissen wird der aromatische Ring in der Reihe Benzyl, Phenylaminyll, Phenoxyl mehr und mehr zu einem regelmäßigen Sechseck.

Diphenylaminyl (4), substituierte Diphenylaminyle und auch das verwandte 9-Carbazolyl-System (49) sind ESR-spektroskopisch untersucht worden^[3, 31]. Die a^N -Werte dieser Radikale (8.80 bzw. 6.9 G) zeigen eine weitgehende Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in die aromatischen Ringe an. Unter der Annahme $a^H = (-27)\rho_C$, die zu $Q(N) \approx 28.6 \text{ G}$ ^[89] führt, wurde die Spindichte ρ_N zu nur 0.31 bzw. 0.24 abgeschätzt. Die niedrigeren a^N - und ρ_N -Werte von (49) weisen auf eine bessere Delokalisierung hin und stehen offenbar mit der planaren Struktur von (49) in Zusammenhang.

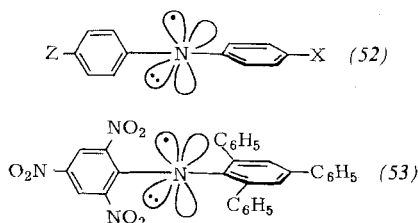


Eine weitgehende Delokalisierung in den π -artigen Arylaminen läßt sich auch aus den chemischen Reaktionen dieser Verbindungen ableiten. Ein Beispiel ist die in Abschnitt 3 erwähnte C—N- und C—C-Dimerisierung.

Die gewonnenen Ergebnisse deuten darauf hin, daß alle bis jetzt untersuchten Arylaminyle π -Radikale sind. Im Gegensatz zu den Alkylaminen, die aufgrund ihrer Struktur π -Radikale sein müssen, könnte ein Arylaminyl auch als σ -Radikal auftreten, wenn der Stickstoff mit einem für die Delokalisierung des freien Elektronenpaares genügend elektronegativen Rest substituiert ist. Ein solcher Substituent könnte zum Beispiel der Pikrylrest (50) sein. Das Pyrrolyl-Radikal würde als σ -Radikal (51a) ein aromatisches $(4n+2)$ Elektronensextett aufweisen, der gefundene a^N -Wert von 2.91 G deutet jedoch nachdrücklich darauf hin, daß das Pyrrolyl- und das verwandte Imidazolyl-Radikal als π -Radikale (51b) vorliegen^[91, 103].



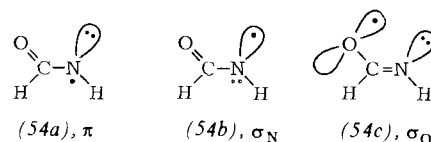
Zusätzlich könnte in Arylaminen die durch die Substitution bewirkte Neuverteilung der s- und p-Anteile am Stickstoff auch die Bindungorbitale und die in Abb. 1 gezeigten Wechselwirkungen beeinflussen; diese Möglichkeiten sind bisher in der Diskussion unberücksichtigt geblieben. So besteht zum Beispiel für ein unsymmetrisch substituiertes Aminyl (52) die Möglichkeit, von einer gewinkelten, sp^2 -angenäherten Anordnung in eine lineare sp -Konfiguration überzugehen, wenn die Substituenten (Z) des einen Ringes imstande sind, das freie Elektronenpaar wirksam zu delokalisieren und die Reste (X) des anderen Ringes das ungepaarte Elektron stabilisieren. Derartige Umhybridisierungen treten jedoch bei einfachen Arylaminen offenbar nicht auf. Die INDO-Rechnung ergibt



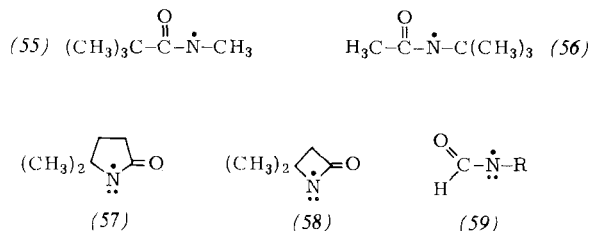
für Phenylaminyl (48) einen HNC-Winkel von 111.5° ^[88a], und die symmetrische Spindichtenverteilung im Diphenylaminyl (4) schließt eine mit (52) vergleichbare Anordnung aus. Als Beispiele kämen jedoch das Aminyl (53)^[29] und verwandte Radikale in Frage, bei denen die lineare Anordnung zusätzlich durch sterische Faktoren begünstigt wäre.

4.3. Acylaminyle

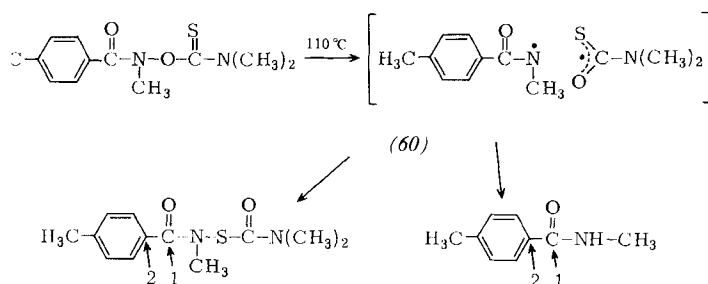
Die Einführung einer aufgrund ihrer Resonanz stark elektronenziehenden Acylgruppe am Aminylstickstoff erhöht die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang in einen σ -Radikalzustand (Abb. 1). In der Literatur angeführte Argumente für eine π - oder σ -Struktur verwirren, und die Zuordnungen der ESR-Spektren sind häufig fehlerhaft. Auch Berechnungen haben keine Entscheidung gebracht. Einfache MO-Verfahren mit Hückel-Parametern legen entweder eine σ -^[92] oder eine π -Struktur^[18] nahe, während die genauere, aber noch mit Näherungen behaftete INDO-Methode auf Formylaminyl angewendet für $\angle \text{CNH} \approx 120^\circ$ eine π - (54a), für $\angle \text{CNH} \approx < 180^\circ$ dagegen eine σ_N -Struktur (54b) ergibt^[18] (Bei $\angle \text{CNH} = 180^\circ$ befände sich das ungepaarte Elektron in einem 2p-Orbital am Stickstoff, und man könnte es als π -Radikal ansehen, wenn auch das Orbital orthogonal zum Molekül- π -System angeordnet wäre.) Nach Berechnungen sollte auch die ungewöhnliche σ_O -Konfiguration (54c) bei $\angle \text{CNH} = 114^\circ$ fast ebenso stabil sein wie der π -Zustand. Die berechnete Energiedifferenz zwischen beiden Strukturen steigt jedoch bei einem Ersatz des Wasserstoffs am Stickstoff durch Methyl erheblich an^[18]. Da in diesen Berechnungen die Geometrien in bezug auf die Energie nur teilweise minimalisiert wurden und die INDO-Methode eine Näherung ist, müssen diese Ergebnisse mit Vorsicht aufgenommen werden.



Die ersten eindeutigen Acylaminyl-ESR-Spektren wurden von *N*-Methyl-pivaloyl- (55) und *N*-tert-Butyl-acetylaminyl (56) publiziert^[17]. Die Kopplungen von (55), $a^N = 15.0 \text{ G}$, $a^{\text{HCH}_3} = 29.3 \text{ G}$, lassen sich mit den Werten für $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{N}}$ ($a^N = 14.78 \text{ G}$, $a^{\text{HCH}_3} = 27.36 \text{ G}$)^[61] und $(\text{CH}_3)_2\text{N}^\oplus\dot{\text{H}}$ ($a^N = 19.28 \text{ G}$, $a^{\text{HCH}_3} = 34.27 \text{ G}$)^[68] vergleichen. Die ESR-Daten werden am besten so interpretiert, daß eine π -Konfiguration mit einer geringen Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in die Carbonylgruppe (analog zu 2-Oxoalkyl-Radikalen^[93]) vorliegt, obwohl man eine σ_N -Konfiguration mit $\angle \text{CNC} \approx < 180^\circ$ nicht mit Sicherheit ausschließen kann. Vergleiche der ESR-Daten mit den Ergebnissen von INDO-Rechnungen brachten keine Entscheidung^[18, 94].



Die unterschiedlichen Winkelabhängigkeiten, die für die π - und σ_N -Konfiguration berechnet werden, machen cyclische Acylaminyle wie (57) und (58) für eine ESR-Untersuchung hochinteressant. Versuche zur Erzeugung solcher Radikale blieben jedoch ohne Erfolg^[18, 94]. Auch das ESR-Spektrum des Formylaminyls (59) wäre sehr instruktiv, da man für eine σ_N -Konfiguration ($a^H \approx 89$ G für $RHC=\dot{N}$)^[137] eine große Kopplungskonstante a^H erwartet. Versuche, (59) ($R = \text{tert-Buyl}$) entweder in Lösung oder in einer Adamantan-Matrix^[188a] zu erzeugen, sind erfolglos geblieben^[94]. Eine auf dasselbe Problem zielende ^{13}C -CIDNP-Untersuchung^[95] spricht jedoch deutlich für einen π -Zustand des Acylaminyls (60). Man findet in seinen beiden Reaktionsprodukten eine starke Polarisierung an C-1, dagegen keine an C-2. Eine σ_N -Konfiguration würde zu einer Polarisierung an beiden Positionen führen.



Einen indirekten Beweis für einen π -Zustand von N -Alkylpivaloylaminyle liefert der Vergleich der β -Wasserstoffkopplungskonstanten von strukturverwandten Stickstoff-Radikalen (Tabelle 2)^[94]. Für Alkylaminyle ($R_2\dot{N}$) und für die entsprechenden Amin-Radikalkationen ($R_2\dot{N}H^+$) ist ein π -Zustand gesichert; geometrie-optimierte INDO-Rechnungen ergeben CNC-Winkel von 117° bzw. von 126° ^[68]. Weiterhin ist die Abhängigkeit von a^H in bezug auf die Anordnung des β -Wasserstoffatoms zum p -Orbital des Radikalzentrums gut belegt^[96]. Die gleichartigen Verhältnisse bei den drei Radikalarten in Tabelle 2 deuten darauf hin, daß Pivaloylaminyle einen ähnlichen CNC-Winkel besitzen und als π -Radikale vorliegen.

Tabelle 2. Vergleich der a^H -Kopplungskonstanten $[G]$ strukturverwandter Stickstoff-Radikale.

R	$R_2\dot{N}$ [6]	$R_2\dot{N}H^+$ [66]	$(CH_3)_3C-C(=O)-\dot{N}-R$ [94]
CH_3	27.36 (32)	34.27 (44)	29.30 (55)
C_2H_5	36.90	37.19	37.8
$(CH_3)_2CH$	14.31	21.7	22.10

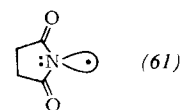
Mehrere N -Alkoxy-acylaminyle (17)^[18] und N -Alkoxyäthoxycarbonylaminyle (18)^[21] sind ESR-spektroskopisch nachgewiesen worden. Die a^N -Werte von ca. 10.5–11.0 G, der g -Faktor von 2.0056–2.0057 [für (18)] und die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit den R -, R' - und Äthoxygruppen zeigen eine beträchtliche Spindelokalisierung an und sind mit einem π -Zustand dieser Radikale^[18, 21] in Einklang.

Das chemische Verhalten einfacher Acylaminyle läßt keinen eindeutigen Schluß auf den Radikalzustand (π oder σ) zu. Alle Reaktionen finden offenbar am Stickstoff statt^[97]. Bezüglich ihrer Elektrophilie lassen sich die Acylaminyle aufgrund

der elektronenziehenden Wirkung der Acylgruppe zwischen den neutralen Aminylen und den geladenen Amin-Radikalkationen einordnen. Einfache Acylaminyle unterliegen intramolekularen Umlagerungen vom Hoffmann-Löffler-Typ und abstrahieren allylischen Wasserstoff, zeigen aber außer bei elektronegativen α -Substituenten wenig Neigung zur Addition an Doppelbindungen^[84, 98]. Acylaminyle, die sich von N -Halogenurethanen ableiten ($ROC(O)NR$), und Sulfonylaminyle (RSO_2NR) sind offenbar genügend elektrophil, um sich leicht an ungesättigte Kohlenwasserstoffe addieren zu können^[84].

Das Succinimidyl-Radikal, ein Diacylaminyl, scheint ein vielversprechender Kandidat für eine σ -Elektronen-Konfiguration (61) zu sein^[92], obwohl INDO-Rechnungen auf einen π - oder σ_O -Zustand hindeuten^[104]. Das ESR-Spektrum ist leider noch unbekannt, es sind aber einige Spinaddukte an den Aminyl-Stickstoff von (61) nachgewiesen worden^[19, 105]. (61) wurde früher als kettenbildende Spezies bei Bromierungen mit N -Bromsuccinimid angesehen. Später wurde gezeigt, daß in den meisten Fällen Br^\bullet diese Rolle übernimmt^[99–101], doch nach allerletzten Ergebnissen wird unter bestimmten Bedingungen (61) die kettenbildende Rolle zugeschrieben^[102]. Die geringe Selektivität von (61) im Vergleich zu Br^\bullet ist mit einer σ -Konfiguration in Einklang, ein π - oder ein σ_O -Zustand kann jedoch nicht ausgeschlossen werden.

Aus der eingehenden Behandlung der Elektronenkonfiguration von Aminylen ergibt sich zusammenfassend, daß alle Dialkylaminyle π -Radikale sind. Diacylaminyle können eine



σ -Konfiguration besitzen, doch das experimentelle Wissen über diese Radikalgruppe ist noch sehr dürrig. Aryl- und Acylaminyle wären dazwischen einzuordnen, aber alle untersuchten Radikale dieser Art sind π -Radikale, die jedoch durch geeignete Substitution σ -Konfiguration erlangen könnten.

Wir danken unseren Mitarbeitern Terry T. Kensler, Charles T. West und Roland W. Gellert (W. D. C.) sowie Stephan Bamberger und Hans Fischer (F. A. N.) für ihre Beiträge. Unsere Arbeit wurde von dem von der American Chemical Society verwalteten Petroleum Research Fund (W. C. D.) und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert (F. A. N.).

Eingegangen am 20. März 1975 [A 87]

- [1] H. Wieland, Liebigs Ann. Chem. 381, 200 (1911).
- [2] G. N. Lewis u. D. Lipkin, J. Am. Chem. Soc. 64, 2801 (1942).
- [3] F. A. Neugebauer u. S. Bamberger, Chem. Ber. 107, 2362 (1974).
- [4] C. B. Colburn, Chem. Br. 2, 336 (1966).
- [5] H. Wieland u. H. Fressel, Liebigs Ann. Chem. 392, 135 (1912).
- [6] W. C. Danen u. T. T. Kensler, J. Am. Chem. Soc. 92, 5235 (1970).
- [7] S. F. Nelsen, R. T. Landis, L. H. Kiehle u. T. H. Leung, J. Am. Chem. Soc. 94, 1610 (1972).
- [8] R. W. Dennis u. B. P. Roberts, J. Organometal. Chem. 43, C 2 (1972).
- [9] S. N. Foner, E. L. Cochran, V. A. Bowers u. C. K. Jen, Phys. Rev. Lett. 1, 91 (1958).
- [10] R. V. Lloyd u. D. E. Wood, Mol. Phys. 20, 735 (1971).
- [11] N. M. Atherton, E. J. Land u. G. Porter, Trans. Faraday Soc. 59, 818 (1963).
- [12] E. J. Land u. G. Porter, Trans. Faraday Soc. 59, 2027 (1963).
- [13] P. Neta u. R. W. Fessenden, J. Phys. Chem. 75, 738 (1971).
- [14] P. Wardman u. D. R. Smith, Can. J. Chem. 49, 1869 (1971).
- [15] W. C. Danen u. T. T. Kensler, Tetrahedron Lett. 1971, 2247.

- [16] T. Toda, E. Mori, H. Horiuchi u. K. Muruyama, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 45, 1802 (1972).
- [17] W. C. Danen u. R. W. Gellert, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 6853 (1972).
- [18] T. Koenig, J. A. Hoobler, C. F. Klopfenstein, G. Hedden, F. Sunderman u. B. R. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 4573 (1974).
- [19] C. Lagercrantz u. S. Forshult, *Acta Chem. Scand.* 23, 708 (1969).
- [20] O. E. Edwards, D. H. Paskovich u. A. H. Reddoch, *Can. J. Chem.* 51, 978 (1973).
- [21] W. C. Danen, C. T. West u. T. T. Kensler, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 5716 (1973).
- [22] N. Negoita, R. Baican u. A. T. Balaban, *Tetrahedron Lett.* 1973, 1877.
- [23] W. Ahrens, K. Wieser u. A. Berndt, *Tetrahedron Lett.* 1973, 3141.
- [24] H. Wieland, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 48, 1088 (1915).
- [25] A. T. Balaban, A. T. Frangopol, P. T. Frangopol u. N. Negoita, *Tetrahedron* 23, 4661 (1967).
- [26] H. J. McIlwain, *J. Chem. Soc.* 1937, 1704.
- [27] R. Kuhn u. H. Kainer, *Biochim. Biophys. Acta* 12, 325 (1953).
- [28] R. Kuhn u. F. A. Neugebauer, *Monatsh. Chem.* 94, 1 (1963).
- [29] L. Dulong u. G. Baum, *Chem. Ber.* 102, 1626 (1969).
- [30] H. Zimmermann u. H. Baumgärtel, *Z. Naturforsch.* 18b, 406 (1963); K. Schillfahrt u. H. Zimmermann, *Chem. Ber.* 98, 3124 (1965).
- [31] F. A. Neugebauer, H. Fischer, S. Bamberger u. H. O. Smith, *Chem. Ber.* 105, 2694 (1972).
- [32] M. Kamachi, K. Kuwata u. S. Murahashi, *J. Phys. Chem.* 75, 164 (1971).
- [33] D. Griller, G. D. Mendenhall, W. van Hoof u. K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 6068 (1974).
- [34] R. F. Hudson, A. J. Lawson u. K. F. Record, *J. C. S. Chem. Commun.* 1974, 488.
- [35] D. E. Wood, R. V. Lloyd u. D. W. Pratt, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 4115 (1970).
- [36] T. Richerzhagen u. D. H. Volman, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 2062 (1971).
- [37] M. C. R. Symons, *Tetrahedron* 29, 615 (1973).
- [38] W. C. Danen u. C. T. West, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 2447 (1974).
- [39] S. Terabe u. R. Konaka, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 5655 (1969).
- [40] M. Ballester, J. Castañer u. S. Olivella, *Tetrahedron Lett.* 1974, 615.
- [41] H. Wieland, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 48, 1078 (1915).
- [42] C. K. Cain u. F. Y. Wiselogle, *J. Am. Chem. Soc.* 62, 1163 (1940).
- [43] V. Franzen, *Liebigs Ann. Chem.* 604, 251 (1957).
- [44] B. S. Tanaseichuk, L. A. Zhivchikova u. A. Y. Ermishov, *Zh. Org. Khim.* 8, 758 (1972); L. A. Zhivchikova, B. S. Tanaseichuk u. A. Y. Ermishov, *ibid.* 7, 2379 (1971); *Chem. Abstr.* 77, 33785c (1972); 76, 58605m (1972).
- [45] S. F. Nelsen u. R. T. Landis, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 8707 (1973).
- [46] D. M. White u. J. Sonberg, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 3825 (1966).
- [47] P. Welzel, *Chem. Ber.* 103, 1318 (1970).
- [48] P. Welzel, L. Günther u. G. Eckhardt, *Chem. Ber.* 107, 3624 (1974).
- [49] R. F. Bridger, *J. Org. Chem.* 35, 1746 (1970).
- [50] F. A. Neugebauer u. H. Fischer, *Chem. Ber.* 104, 886 (1971).
- [51] J. S. Watson, *J. Chem. Soc.* 1956, 3677.
- [52] F. O. Rice u. C. J. Grelecki, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 2679 (1957).
- [53] J. R. Roberts u. K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 3228 (1973).
- [54] C. J. Michejda u. W. P. Hoss, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 6298 (1970).
- [55] B. R. Cowley u. W. A. Waters, *J. Chem. Soc.* 1961, 1228.
- [56] K. M. Johnston, G. H. Williams u. H. J. Williams, *J. Chem. Soc. B* 1966, 1114.
- [57] T. J. Wallace, J. J. Mahon u. J. M. Kelliher, *Nature* 206, 709 (1965).
- [58] F. A. Neugebauer u. S. Bamberger, *Chem. Ber.* 105, 2058 (1972).
- [59] R. S. Neale, N. L. Marcus u. R. G. Schepers, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 3051 (1968).
- [60] A. Good u. J. C. J. Thynne, *J. Chem. Soc. B* 1967, 684.
- [61] J.-M. Surzur, L. Stella u. P. Tordo, *Tetrahedron Lett.* 1970, 3107.
- [62] S. A. Glover u. A. Goosen, *J. C. S. Perkin I* 1974, 2353.
- [63] A. G. Davies, S. C. W. Hook u. B. P. Roberts, *J. Organometal. Chem.* 22, C37 (1970).
- [64] K. U. Ingold u. B. P. Roberts: *Free-Radical Substitution Reactions*. Wiley-Interscience, New York 1971, S. 20, 45, 67, 145.
- [65] J. E. Wertz u. J. R. Bolton: *Electron Spin Resonance*. McGraw-Hill, New York 1972, Tabelle C, S. 500.
- [66] W. C. Danen u. R. C. Rickard, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 2303 (1975).
- [67] K. Dressler u. D. A. Ramsay, *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)* A 251, 553 (1959).
- [68] W. C. Danen u. R. C. Rickard, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 3254 (1972).
- [69] K. F. Purcell u. W. C. Danen, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 7613 (1972).
- [70] R. W. Fessenden, *J. Phys. Chem.* 71, 74 (1967).
- [71] D. E. Wood, L. F. Williams, R. F. Sprecher u. W. A. Lathan, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 6241 (1972).
- [72] M. C. R. Symons, *Tetrahedron Lett.* 1973, 207.
- [73] L. Pauling, *J. Chem. Phys.* 51, 2767 (1969).
- [74] H. Bent, *Chem. Rev.* 61, 275 (1961).
- [75] R. W. Fessenden u. R. H. Schuler, *J. Chem. Phys.* 43, 2704 (1965).
- [76] R. W. Fessenden u. R. H. Schuler, *J. Chem. Phys.* 39, 2147 (1963).
- [77] E. L. Cochran, F. J. Adrian u. A. A. Bowers, *J. Chem. Phys.* 40, 213 (1963).
- [78] A. Hudson u. K. D. J. Root, *Tetrahedron* 25, 5311 (1969).
- [79] K. V. S. Rao u. M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc. A* 1971, 2163.
- [80] C. B. Colburn, R. Ettinger u. F. A. Johnson, *Inorg. Chem.* 3, 455 (1964).
- [81] K. V. S. Rao u. M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc. A* 1969, 1942.
- [82] R. W. Fessenden u. P. Neta, *J. Phys. Chem.* 76, 2857 (1972).
- [83] D. M. Golden, R. K. Solly, N. A. Gac u. S. W. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 363 (1972).
- [84] R. S. Neale, *Synthesis* 1971, 1.
- [85] S. Shih, R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff u. C. J. Michejda, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 7620 (1972).
- [86] R. I. Walter, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 1923 (1966).
- [87] E. G. Janzen, *Acc. Chem. Res.* 2, 279 (1969).
- [88a] R. V. Lloyd u. D. E. Wood, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 659 (1974).
- [88b] P. Neta u. R. W. Fessenden, *J. Phys. Chem.* 78, 523 (1974).
- [89] E. W. Stone u. A. H. Maki, *J. Chem. Phys.* 39, 1635 (1963).
- [90] J. Q. Adams, S. W. Nickles u. J. R. Thomas, *J. Chem. Phys.* 45, 654 (1964).
- [91] E. M. Ecleth, P. M. Horowitz u. T. S. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 7948 (1973), berechnen mit INDO für (51) eine π -Konfiguration; diese Ergebnisse sind jedoch fraglich [18].
- [92] E. Hedaya, R. L. Hinman, V. Schomaker, S. Theodoropoulos u. L. M. Kyle, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 4875 (1967).
- [93] D. M. Camaioni, H. F. Walter u. D. W. Pratt, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 4057 (1973).
- [94] W. C. Danen u. R. W. Gellert, unveröffentlicht.
- [95] C. Brown u. A. J. Lawson, *Tetrahedron Lett.* 1975, 191.
- [96] Vgl. [65], S. 169, 170.
- [97] Y. L. Chow u. T. C. Joseph, *Chem. Commun.* 1969, 490.
- [98] D. Tocharu u. J. Lessard, *Tetrahedron Lett.* 1971, 4425.
- [99] R. E. Pearson u. J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 364 (1963).
- [100] G. A. Russell, C. DeBoer u. K. Desmond, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 365 (1963).
- [101] C. Walling, A. L. Rieger u. D. D. Tanner, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 3129 (1963).
- [102] J. G. Traynham u. Y.-S. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 3590 (1974); J. C. Day, M. J. Lindstrom u. P. S. Skell, *ibid.* 96, 5616 (1974).
- [103] A. Samuni u. P. Neta, *J. Phys. Chem.* 77, 1629 (1973).
- [104] T. Koenig u. R. A. Wielesek, *Tetrahedron Lett.* 1975, 2007.
- [105] G. R. Chalfont, M. J. Perkins u. A. Horsfield, *J. Chem. Soc. B* 1970, 401.