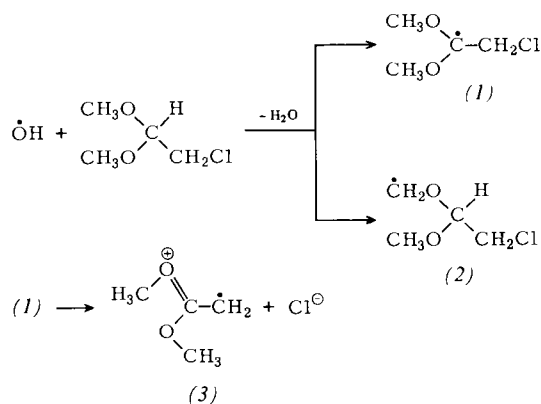


- [3] Solche Matrixreaktionen mit atomarem Sauerstoff haben uns bereits die erstmalige Isolierung von monomeren AlFO und GaFO ermöglicht: H. Schnöckel, H. J. Göcke, J. Mol. Struct., im Druck.
- [4] D. A. van Leirsburg, C. W. DeKock, J. Chem. Phys. 78, 134 (1974); H. Schnöckel, Z. Anorg. Allg. Chem. 424, 203 (1976); J. Mol. Struct., im Druck.
- [5] a) H. J. Becher, Fortschr. Chem. Forsch. 10, 156 (1968); b) G. Herzberg: Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. I, Spectra of Diatomic Molecules, Van Nostrand, New York 1950.
- [6] Auf die Linearität monomerer SiO<sub>2</sub>-Moleküle wurde auch aus der Ablenkung von Molekularstrahlen in elektrischen Feldern geschlossen: M. Kaufman, J. Muentert, W. Klemperer, J. Chem. Phys. 47, 3365 (1967).
- [7] H. Bürger, U. Goetze, W. Sawodny, Spectrochim. Acta 24 A, 2003 (1968).
- [8] H. Schnöckel, J. Mol. Struct., im Druck.



## Nachweis eines Dialkoxyalken-Radikalkations in wäßriger Lösung

Von Günter Behrens, Eberhard Bothe, Johann Eibenberger, Günther Koltzenburg und Dietrich Schulte-Frohlinde<sup>[\*]</sup>

In Zusammenhang mit Untersuchungen zur Strahlenschädigung der DNA<sup>[1]</sup> interessierte uns die Abspaltung von Phosphorsäure aus  $\beta$ -Phosphatoalkylradikalen<sup>[2]</sup>. Als Modell diente das Phosphorsäure-2-methoxyethylster-2-yl-Radikal, das in wäßriger Lösung rasch Phosphat verliert ( $k \approx 3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ ) und in  $\text{CH}_3\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\text{OH}$  und  $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}(\text{OH})-\dot{\text{C}}\text{H}_2$  übergeht<sup>[2]</sup>. Eine analoge Reaktion, bei der Chlorid anstelle von Phosphat abgespalten wird, haben Norman et al.<sup>[3]</sup> beschrieben; für das als Zwischenstufe postulierte Radikalkation  $\text{CH}_3\text{O}=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$  wurden keine Beweise angegeben. Wir konnten jetzt erstmals eine derartige Eliminierungsreaktion

Das Radikalkation (3) verschwindet bimolekular ( $2k = 2.5 \cdot 10^9 \text{ l/mol}\cdot\text{s}$ ) unter anschließender Wasseranlagerung und Freisetzung eines Protons, wie ebenfalls durch zeitabhängige Leitfähigkeitsmessung bestimmt wurde. Das ESR-Spektrum [ $a^{\text{CH}_{2(2)}} = 2.055$ ,  $a_1^{\text{OCH}_{3(3)}} = 0.310$ ,  $a_2^{\text{OCH}_{3(3)}} = 0.066 \text{ mT}$ ;  $g = 2.00306$ ] spricht für die Abwesenheit von Chlor und für eine hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit der positiven Ladung an den Sauerstoffatomen. Die Nichtäquivalenz der beiden Methoxygruppen weist auf unterschiedliche Solvation und Ladung hin. Eine unsymmetrische Spin- und Ladungsverteilung wurde bereits von Symons et al.<sup>[4]</sup> beim *m*-Dinitrobenzol-Radikalanion beobachtet und auf eine unterschiedliche Solvation der beiden Nitrogruppen zurückgeführt. Eine Oxiraniumstruktur des Radikalkations (3) ist nach thermochemischen Abschätzungen weniger wahrscheinlich. Das iso-

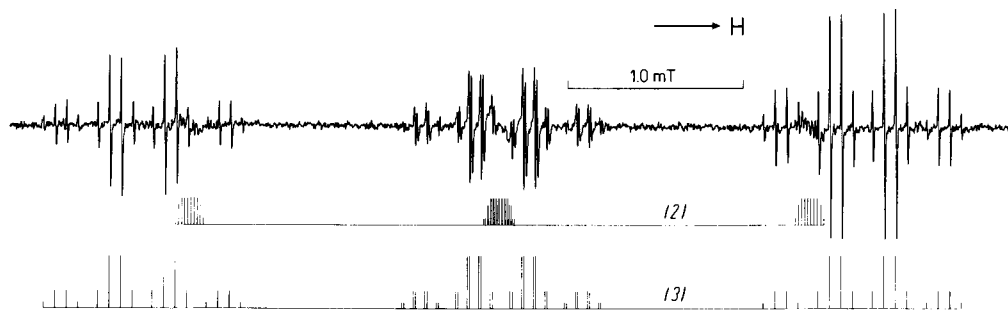


Abb. 1. ESR-Spektren des Radikalkations (3) und des Radikals (2) bei 276 K, aufgenommen während der UV-Belichtung einer wäßrigen Lösung (pH = 3.6) von 0.3 M Aceton, 0.2 M 2,2-Dimethoxyethylchlorid und  $1.0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$  Peroxodisulfat. Das Spektrum von (3) besteht aus einem Triplett von zwei unterschiedlichen Quartetten. Die kleine Dublettaufspaltung der mittleren Gruppe (12.6  $\mu\text{T}$ ) rührt von Effekten zweiter Ordnung her. Die Linien der mittleren Gruppe erscheinen etwas verbreitert. Dies deutet auf eine kleine Rotationsbarriere um die C—C-Bindung hin, ähnlich wie bei Esterradikalen vom Typ  $\dot{\text{C}}\text{H}_2-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ .

nachweisen:  $\text{Cl}^-$ -Abspaltung aus dem Radikal  $(\text{CH}_3\text{O})_2\dot{\text{C}}-\text{CH}_2\text{Cl}$  (1) führt direkt zum 1,1-Dimethoxyethen-Radikalkation (3).

Durch UV-Bestrahlung wäßriger Lösungen von  $\text{H}_2\text{O}_2$  (oder  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) erzeugte Startradikale  $\text{OH}\cdot$  ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) bilden mit 2,2-Dimethoxyethylchlorid die Radikale (1) und (2) in ungefähr gleichen Ausbeuten. (1) kann wegen seiner kurzen Lebensdauer (nach Pulsleitfähigkeits-Messungen  $< 5 \mu\text{s}$ ) nicht beobachtet werden; es zerfällt in  $\text{Cl}^-$  und das Radikalkation (3), das während der Beobachtungsdauer von einigen Millisekunden nicht mit Wasser reagiert. Im Formelschema ist (3) nur durch eine kanonische Form repräsentiert. Der Radikalcharakter und die Struktur von (3) wurden ESR-spektroskopisch (Abb. 1), die Ladung durch Pulsleitfähigkeitsmessungen nachgewiesen.

[\*] Prof. Dr. D. Schulte-Frohlinde, Dr. G. Behrens, Dr. E. Bothe, J. Eibenberger, Dr. G. Koltzenburg  
Institut für Strahlenchemie im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Stiftstraße 34–36, D-4330 Mülheim-Ruhr 1

mere 1,2-Dimethoxyethen-Radikalkation, hergestellt durch Reaktion von  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  mit 1,2-Dimethoxyethen, ist in Wasser ESR-spektroskopisch nicht beobachtbar. Hingegen sind Radikalkationen von Methoxybenzolen in wäßriger Lösung schon früher untersucht worden<sup>[5]</sup>.

Eingegangen am 4. April.  
in geänderter Fassung am 5. Juni 1978 [Z 13]

- [1] M. Dizdaroglu, C. von Sonntag, D. Schulte-Frohlinde, J. Am. Chem. Soc. 97, 2277 (1975); C. von Sonntag, D. Schulte-Frohlinde in A. J. Bertinchamps: Effects of Ionizing Radiation on DNA. Springer-Verlag, Berlin 1978, S. 204–225.
- [2] G. Behrens, G. Koltzenburg, A. Ritter, D. Schulte-Frohlinde, Int. J. Radiat. Biol. 33, 163 (1978).
- [3] B. C. Gilbert, J. P. Larkin, R. O. C. Norman, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1972, 794.
- [4] D. Jones, M. C. R. Symons, Trans. Faraday Soc. 67, 961 (1971).
- [5] P. O'Neill, S. Steenken, D. Schulte-Frohlinde, Angew. Chem. 87, 417 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 430 (1975); J. Phys. Chem. 79, 2773 (1975); P. O'Neill, D. Schulte-Frohlinde, S. Steenken, Faraday Discuss. Chem. Soc. 63, 141 (1978).