

Die Bildung von **4** ist über die Abstraktion des sauren Protons an C-4 von **3** durch die Base Pyridin leicht erklärlich, wobei im Übergangszustand eine durch den Pyridiniumrest stabilisierte Ylid-Struktur angenommen werden kann, welche unter Öffnung des Epoxyrings zur Einführung einer Doppelbindung in den Pyranosering führt.

Die Isolierung der reduzierten Form von **4** gelang trotz mehrerer Versuche nicht. Wird jedoch die Reduktion in  $D_2O$  durchgeführt und das  $^1H$ -NMR-Spektrum vor der Aufarbeitung im sauren Medium aufgenommen, kann das Auftreten der olefinischen Protonensignale bei gleichzeitigem Verschwinden der Pyridiniumprotonensignale beobachtet werden. Die NMR-Spektren zeigen ferner, daß die Epoxyringöffnung unter Erhaltung der Konfiguration an C-2 abläuft. Dies sei an den 3-Desoxyketosen **5** und **6** erläutert: Die geminalen Kopplungskonstanten  $J_{2,3}$  betragen für **5** 4.4 und 4.6 und für **6** 5.0 und 8.3 Hz, womit für die OH-Gruppe an C-2 bei **5** eine axiale und bei **6** eine äquatoriale Orientierung nachgewiesen ist. Die Carbonylsignale der Verbindungen **5** und **6** liegen bei  $\delta = 205.9$ .

Analog lassen sich aus **2** und **7–9** die Desoxyketosen **6**, **5**, **10** und **11** in 71–84% Ausbeute herstellen (Tabelle 2). Die Reaktion ist nicht auf Kohlenhydrate beschränkt, wie die Umsetzung von **12** zu **13** belegt.

eingegangen am 8. September 1995 [Z8381]

**Stichworte:** Chirale Reagentien · 3-Desoxyketosen ·  $\beta$ -Hydroxycarbonylverbindungen · Kohlenhydrate · *N*-Vinylpyridinium-derivate

Tabelle 2. Reaktionprodukte und Ausbeuten nach der Umsetzung von Epoxyhydroxyverbindungen mit 1)  $Tf_2O$ /Pyridin/ $CH_2Cl_2$ , 2) Wasser/Pyridin (1/1), 100 °C, 3)  $NaBH_4$ /Wasser.

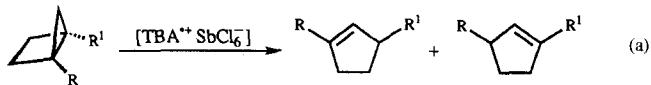
Ausgangsmaterial	Produkt	Ausbeute [%]
		82
		80
		84
		76
		71
		82

- [1] a) P. A. Pieper, Z. Guo, H.-W. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5158–5159; b) S. Hanessian, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1966**, *21*, 143; c) N. Williams, J. Wander in *The Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*, Vol. 1B (Hrsg.: W. Pigman, D. Horton), Academic Press, New York, **1980**, S. 761.
- [2] a) S. Masamune, W. Choy, J. S. Petersen, L. R. Sita, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 1–31; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 1–30; b) S. J. Danishefsky, *Aldrichimica Acta* **1986**, *19*, 59–68; c) S. Hanessian, *Total Synthesis of Natural Products: The Chiron Approach*, Pergamon, Oxford, **1983**.
- [3] a) K. Maruoka, J. Sato, H. Yamamoto, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 3749–3762; b) K. Maruoka, T. Ooi, S. Nagahara, H. Yamamoto, *ibid.* **1991**, *47*, 6983–6998; c) K. Maruoka, T. Ooi, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6431–6432; d) K. Suzuki, M. Miyazawa, G. Tsuchihashi, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 3515–3518; e) M. Shimazaki, H. Hara, K. Suzuki, G. Tsuchihashi, *ibid.* **1987**, *28*, 5891–5894.
- [4] a) Y. Al-Abed, T. H. Al-Tel, C. Schröder, W. Voelter, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1568–1570; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1499–1501; b) T. H. Al-Tel, Y. Al-Abed, W. Voelter, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1735–1736; c) Y. Al-Abed, T. H. Al-Tel, W. Voelter, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 9295–9306; d) T. H. Al-Tel, Y. Al-Abed, M. S. Shekhani, W. Voelter, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 7717–7720; e) Y. Al-Abed, F. Zaman, M. S. Shekhani, A. Fatima, W. Voelter, *ibid.* **1992**, *33*, 3305–3306.
- [5] G. Decodts, G. Dressaire, Y. Langlois, *Synthesis* **1979**, 510–513.

## Bildung eines heterocyclischen 1,3-Cyclopentandiyl-Radikalkations durch chemisch induzierten Elektronentransfer und Pulsradiolyse\*\*

Waldemar Adam\*, Thomas Kammel und Steen Steenken\*

Obwohl die 1,3-Diradikalchemie cyclischer Azoalkane und der aus diesen durch direkte Photolyse gebildeten, gespannten Kohlenwasserstoffe (Hausane  $\equiv$  Bicyclo[2.1.0]pentane) intensiv untersucht worden ist<sup>[1]</sup>, wurde deren Elektronentransfer-Oxidation<sup>[2,3]</sup> erst in jüngerer Zeit Aufmerksamkeit geschenkt. So stellte man bei der Reaktion von 1,3-disubstituierten Bicyclo[2.1.0]pentanen mit katalytischen Mengen des oxidierenden  $TBA^{+}SbCl_6^-$  eine regioselektive 1,2-Wanderung [Gl. (a)]<sup>[4]</sup>



bei den intermediär auftretenden 1,3-Radikalkationen unter Bildung von entsprechenden Cyclopentenen fest. Da bisher keine heterocyclischen Analoga dieser 1,3-Radikalkationen bekannt sind, war es im Hinblick auf den Reaktionsmechanismus von Interesse, deren chemisches Verhalten zu untersuchen. Arnold et al.<sup>[5]</sup> gelang es erstmals, 1,2,4-Triazolidin-3,5-dion-sub-

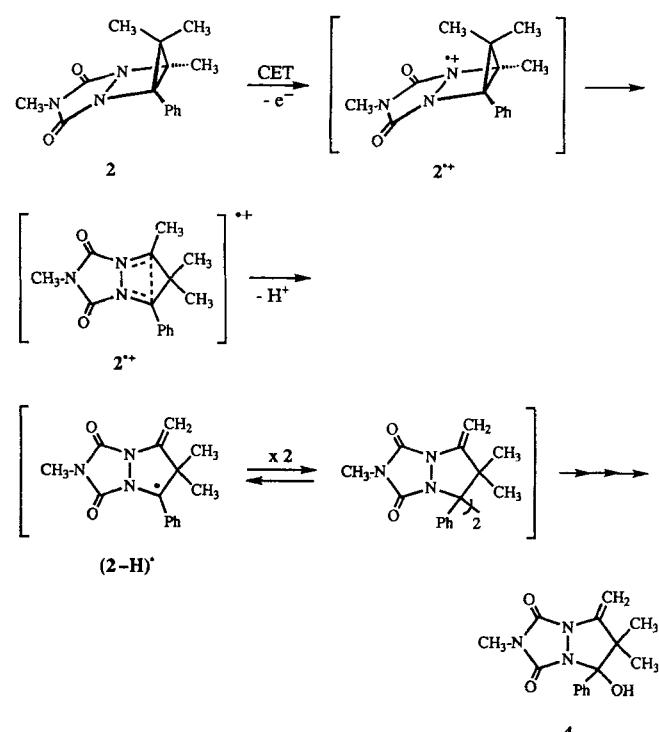
[\*] Prof. Dr. W. Adam, Dipl.-Chem. T. Kammel  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-97074 Würzburg  
Telefax: Int. + 931/888-4756  
E-mail: adam@chemie.uni-wuerzburg.de

Prof. Dr. S. Steenken  
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie  
Stiftstraße 34–36, D-45470 Mülheim an der Ruhr

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Volkswagenstiftung (Photoelektronentransferchemie (PET) von Azoalkanen und gespannten Kohlenwasserstoffen) gefördert. Wir danken Dipl.-Chem. H. M. Harrer für die Unterstützung bei den PM3-Rechnungen und M. Toubarz für die Durchführung der Pulsradiolyse am Max-Planck-Institut, Mülheim an der Ruhr.

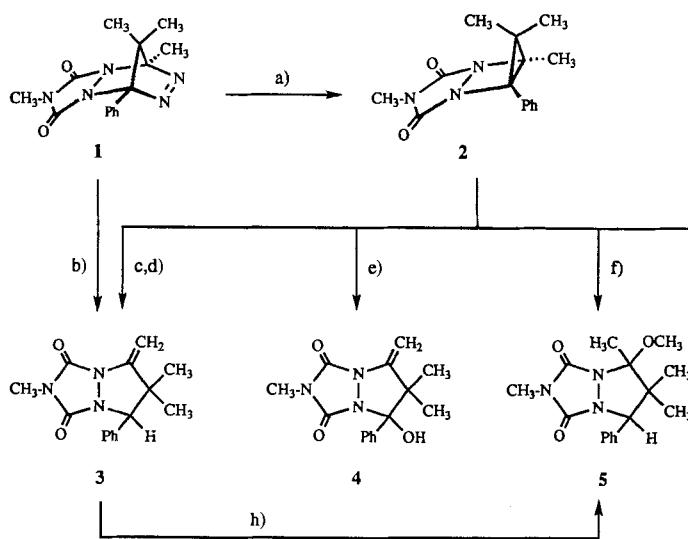
stituierte Azoalkane durch Diels-Alder-Reaktion von 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (PTAD) mit unterschiedlich substituierten Isopyrazolen herzustellen und zu zeigen, daß deren Photolyse zu den entsprechenden Hausanen führt. Diese sollten als Vorstufen für die gewünschten heterocyclischen 1,3-Radikalkationen geeignet sein. Mit 4-Methyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (MTAD) statt PTAD konnte die Löslichkeit der Radikalkationen entscheidend verbessert werden, so daß eingehendere Untersuchungen hierzu beachtlich erleichtert wurden<sup>[6]</sup>. Gleichzeitig ist aus früheren Arbeiten von Nelsen et al.<sup>[7]</sup> über substituierte Hydrazinderivate bekannt, daß diese durch Oxidation an den Stickstoffatomen ebenfalls sehr leicht stabile Radikalkationen bilden können. Deshalb war es für uns von großem Interesse, die Auswirkungen von Heteroatomen auf den Reaktionsmechanismus der chemisch induzierten Elektronentransfer(CET)-Reaktion von Hausanen zu untersuchen. Wir berichten hier über die erstmalige Erzeugung und den spektroskopischen Nachweis eines Triazolidindion-annellierten 1,3-Radikalkations und dessen ungewöhnliche chemische Umwandlungen.

Die direkte Photolyse des Azoalkans **1** (Schema 1, Weg a) liefert in quantitativer Ausbeute das entsprechende Hausan **2**<sup>[8]</sup>, das thermo- und säurelabil ist und zum Olefin **3** umgelagert wird (Schema 1, Wege c und d). Im Unterschied zu den Bicyclo[2.1.0]pentanen (Heteroatom-freien Hausanen) [Gl. (a)] sind bei der CET-Reaktion von **2** mit Tris(4-bromphenyl)ammoniummethylhexachloroantimonat für den vollständigen Umsatz stöchiometrische Mengen an Oxidans notwendig (Schema 1, Weg e). Dabei kann das CET-Produkt **4**<sup>[9]</sup> nur erhalten werden, wenn die Oxidation unter basischen Bedingungen durchgeführt wird. NMR-spektroskopisch konnte als Intermediat das Dimer des Monoradikals (**2** – H)<sup>•</sup> (Schema 2) identifiziert werden<sup>[10]</sup>, das bei der Aufarbeitung durch Silicagel-Chromatographie in Gegenwart von Sauerstoff oder Wasser zum hydroxylierten Monooléfin **4** reagiert. In Gegenwart von Methanol als Auffangreaktionsmittel kommt es zur Bildung der Produkte **5**–**7**; bei der Reaktion von **2** mit einer stöchiometrischen Menge an  $TBA^+SbCl_6^-$  wird ausschließlich **5** gebildet (Schema 1, Weg f), während mit zwei Moläquivalenten Oxidans (Schema 1, Schritt g) neben nicht-



Schema 2. Mechanismus der Oxidation von **2**, initiiert durch chemischen Elektronentransfer (CET).

identifizierten Verbindungen die Produkte **5**–**7** entstehen. Durch die jeweils im Überschuß eingesetzte Base 2,6-Di-*tert*-butylpyridin werden die freiwerdenden Protonen abgefangen<sup>[11]</sup>, wodurch die sonst ausschließlich stattfindende säurekatalysierte Umwandlung des Hausans **2** in das Olefin **3** verhindert wird (Schema 1, Weg d). Wird die Base in großem Überschuß verwendet, entsteht auch das durch doppelten Auffang gebildete Produkt **7**, was die zweifache Oxidation des Hausans **2** eindeutig belegt.



Schema 1. Synthese und Transformationen des Hausans **2**. a) Photolyse, 364-nm-Linie des Argonionenlasers,  $CDCl_3$  oder  $CH_2Cl_2$ ,  $-10^\circ C$ , 100% Umsatz ( $^1H$ -NMR); b) Thermolyse,  $110^\circ C$ , 52%; c) Thermolyse,  $70^\circ C$ , 98%; d)  $CF_3COOH$  (0.25 Moläquiv.),  $CDCl_3$ ,  $0^\circ C$ , 70%; e)  $TBA^+SbCl_6^-$  (1 Moläquiv.), 2,6-Di-*tert*-butylpyridin (2 Moläquiv.),  $0^\circ C$ , 80%; f)  $TBA^+SbCl_6^-$  (1 Moläquiv.), 2,6-Di-*tert*-butylpyridin (2 Moläquiv.), Methanol (200 Moläquiv.), 81%; g)  $TBA^+SbCl_6^-$  (2 Moläquiv.), 2,6-Di-*tert*-butylpyridin (4 Moläquiv.), Methanol (200 Moläquiv.), 81%; h)  $CF_3COOH$  (ca. 0.1 Moläquiv.), Methanol (ca. 100 Moläquiv.), 41:59-Gemisch aus **3** und **5** ( $^1H$ -NMR) oder 2,6-Di-*tert*-butylpyridiniumsalz (1.0 Moläquiv.), Methanol (ca. 20 Moläquiv.), 13:87-Gemisch aus **3** und **5** ( $^1H$ -NMR).

Vergleicht man diese Ergebnisse (Schema 1) mit denen der carbocyclischen Bicyclo[2.1.0]pentane<sup>[4]</sup> [Gl. (a)], so erkennt man eindeutig den Einfluß der Heteroatome auf die 1,3-Radikalkalkationenchemie. Zum einen verläuft die Reaktion nicht mehr katalytisch<sup>[4]</sup>, sondern stöchiometrisch, wie bereits von Nelsen et al.<sup>[7]</sup> mit substituierten Hydrazinderivaten festgestellt wurde. Das 1,3-Radikalkalkation stabilisiert sich nicht wie erwartet durch Umlagerung zum 1,2-Radikalkalkation und anschließenden Elektronenrücktransfer, sondern durch Abspaltung eines Protons wird die exocyclische Doppelbindung gebildet. Dies wurde unter anderem von Shono et al.<sup>[12]</sup> bei der anodischen Oxidation von substituierten Cyclopropanen beobachtet. Vermutlich wird die Deprotonierung durch eine der Carbonylfunktionen des 1,2,4-Triazolidin-3,5-dionringes begünstigt, wobei das freiwerdende Proton über einen sechsgliedrigen Ring zunächst auf das Sauerstoffatom übertragen wird. Die im Kontrollversuch festgestellte Umwandlung von **3** zum Ether **5** (Schema 1, Weg h) deutet darauf hin, daß das Olefin die Vorstufe für das Abspangprodukt **5** ist. Darüber hinaus wird **2** bereits in Gegenwart von 2,6-Di-*tert*-butylpyridiniumsalz zum Thermolyseprodukt **3** umgelagert. Der olefinische Ether **6** entsteht durch Oxidation des Monoradikals (**2** – H)<sup>•</sup> zum Kation und dessen Abspang durch Methanol. Deshalb wird sowohl das methanolhaltige Oxidationsprodukt **6** als auch das Bisabspangprodukt **7** nur bei Verwendung von zwei Moläquivalenten TBA<sup>+</sup>SbCl<sub>6</sub><sup>–</sup> erhalten.

Eine Erklärung für die unerwartete Deprotonierung des Triazolidindion-anellierten 1,3-Radikalkations **2**<sup>•+</sup> liefern PM3-Rechnungen. Sie ergaben, daß besonders in der gewinkelten Konformation die beiden Stickstoffatome einen beachtlichen Teil der positiven Ladung tragen. Dies bedeutet, daß das primär gebildete Radikalkalkation durch Abstraktion eines Elektrons von einem der beiden Stickstoffatome der zentralen Bindung entsteht<sup>[13]</sup>. Nach Relaxation des Radikalkalkations sind die Ladungsdichten an den den Stickstoffatomen benachbarten Methyl- sowie Phenyl-substituierten Kohlenstoffatomen am höchsten. Im Vergleich zu den carbocyclischen Analoga<sup>[4]</sup> wird die Ladung bei **2**<sup>•+</sup> stärker delokalisiert, und eine 1,2-Methylwanderung wird durch den Triazolidindionring unterdrückt.

Ein spektroskopischer Hinweis auf das Radikalkalkation **2**<sup>•+</sup> konnte durch Pulsradiolyse des Azoalkans **1** in *n*-Butylchlorid als Lösungsmittel erhalten werden. Man beobachtet zunächst eine gegenüber O<sub>2</sub> relativ unreaktive Zwischenstufe mit Maxima bei ca. 280 und 330 nm, die sich mit einer Geschwindigkeitskonstante  $k = 4 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  in eine Spezies mit einer schmalen Absorptionsbande bei  $\lambda_{\text{max}} = 325 \text{ nm}$  umwandelt, die schnell mit O<sub>2</sub> reagiert. Die primäre Zwischenstufe ist vermutlich das Radikalkalkation **2**<sup>•+</sup>, die sekundäre das durch Deprotonierung gebildete Radikal (**2** – H)<sup>•</sup>, was durch einen Vergleich mit ähnlichen Spezies erhärtet wurde<sup>[14]</sup>.

Aus diesen neuartigen Ergebnissen läßt sich schließen, daß das heterocyclische 1,3-Radikalkalkation **2**<sup>•+</sup> aus dem entsprechenden Hausan **2** leicht durch stöchiometrischen chemischen Elektronentransfer mit Tris(4-bromphenyl)ammoniumhexachloroantimonat gebildet werden kann. Statt der 1,2-Alkylwanderung, wie im Fall der carbocyclischen 1,3-Radikalkationen<sup>[4]</sup>, bevorzugt das Triazolidindion-anellierte Analogon **2**<sup>•+</sup> die Deprotonierung durch Protonentransfer auf die günstig angeordnete Carbonylfunktion. Diese erstmals beobachtete Stabilisierungsreaktion eines 1,3-Radikalkalkations erweitert somit unser Wissen über diese kurzlebigen, hochreaktiven Zwischenstufen.

- [1] a) W. Adam, O. DeLucchi, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 815; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *29*, 762; b) P. S. Engel, *Chem. Rev.* **1980**, *80*, 99.
- [2] a) T. A. Zona, J. L. Goodman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4925; b) C. J. Rhodes, H. Agirbas, M. Lindgren, O. N. Antutkin, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, *2135*; c) P. S. Engel, D. M. Robertson, J. N. Scholz, H. J. Shine, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6178; d) T. A. Zona, J. L. Goodman, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 6093; e) T. A. Karatsu, H. Hotta, A. Kitamura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, *1451*; f) P. S. Engel, A. K. M. M. Hoque, J. N. Scholz, H. J. Shine, K. H. Whitmire, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7880; g) F. Williams, Q.-X. Guo, P. A. Petillo, S. F. Nelsen, *ibid.* **1988**, *110*, 7887; h) F. Gerson, X.-Z. Qin, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1498; i) S. C. Blackstock, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2484; j) P. S. Engel, A. Kitamura, D. E. Keys, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 5015; k) *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4964; l) H. Abdallah, R. Grée, R. Carrié, *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 3031; J. Martelli, R. Grée, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 355.
- [3] a) W. Adam, C. Sahin, J. Sendelbach, H. Walter, G.-F. Chen, F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2576; b) W. Adam, J. Sendelbach, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5316; c) *ibid.* **1993**, *58*, 5310; d) W. Adam, U. Denninger, R. Finzel, F. Kita, H. Platsch, H. Walter, G. Zang, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5027; e) W. Adam, H. Walter, G.-F. Chen, F. Williams, *ibid.* **1992**, *114*, 3007; f) W. Adam, M. Dörr, *ibid.* **1987**, *109*, 1570.
- [4] W. Adam, C. Sahin, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 9027.
- [5] a) A. B. Evnin, D. R. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5330; b) D. R. Arnold, A. B. Evnin, P. H. Kasai, *ibid.* **1969**, *91*, 784; c) A. B. Evnin, D. R. Arnold, L. A. Karnischky, E. Strom, *ibid.* **1970**, *92*, 6218.
- [6] W. Adam, K. Goller, T. Kammel, K. Peters, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 308.
- [7] a) S. F. Nelsen, Y. Kim, F. A. Neugebauer, C. Krieger, R. Siegel, M. Kaftory, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1045; b) S. F. Nelsen, Y. Wang, *ibid.* **1994**, *59*, 3082; c) X.-Z. Qin, T. C. Pentecost, J. T. Wang, F. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 450.
- [8] Spektroskopische Daten des Hausans **2**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta = 0.87$  (s, 3 H), 1.57 (s, 3 H), 1.78 (s, 3 H), 3.08 (s, 3 H), 7.27–7.34 (m, 2 H), 7.38–7.44 (m, 3 H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta = 8.9$  (q), 13.3 (q), 18.9 (q), 26.2 (q), 30.4 (s), 63.1 (s), 65.4 (s), 127.9 (s), 128.7, 129.7, 130.3 (d), 160.9 (s), 161.9 (s); MS (70 eV): *m/z* (%): 272 [ $M + 1^+$ ] (5), 271 [ $M^+$ ] (34), 256 [ $M^+ - \text{CH}_3$ ] (18), 199 (22), 184 (8), 143 (23), 132 (7), 105 (100), 77 (31), 51 (6), 41 (6); IR (CCl<sub>4</sub>):  $\tilde{\nu} = 2950$ , 2930, 1780, 1720, 1435, 1385, 1265, 1175, 1075, 1030, 695 cm<sup>–1</sup>; UV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 228 nm (3.729).
- [9] Spektroskopische Daten des CET-Produktes **4**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta = 0.88$  (s, 3 H), 1.27 (s, 3 H), 3.02 (s, 3 H), 4.13 (s, 1 H, OH), 4.49 (d,  $J_{\text{gem}} = 2.10 \text{ Hz}$ , 1 H), 5.34 (d,  $J_{\text{gem}} = 2.10 \text{ Hz}$ , 1 H), 7.39–7.44 (m, 3 H), 7.50–7.60 (m, 2 H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta = 17.5$  (q), 25.3 (q), 27.6 (q), 53.5 (q), 87.3 (t), 96.3 (s), 127.0, 128.2, 129.4 (d), 135.8 (s), 145.9 (s), 150.0 (s), 154.5 (s); MS (70 eV): *m/z* (%): 287 [ $M^+$ ] (6), 269 [ $M^+ - \text{H}_2\text{O}$ ] (1), 106 (8), 105 [ $\text{Ph}_2\text{CO}^+$ ] (100), 77 [ $\text{C}_6\text{H}_5^+$ ] (27), 70 (3), 51 (11); IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3320$ , 2920, 2870, 1740, 1670, 1620, 1430, 1370, 1340, 1155, 1050, 835, 755 cm<sup>–1</sup>; C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (287.3): ber. C 62.70, H 5.96, N 14.62; gef. C 62.90, H 5.72, N 14.38.
- [10] Spektroskopische Daten des Dimers: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta = 0.96$  (s, 6 H), 1.44 (s, 6 H), 3.12 (s, 6 H), 4.58 (d,  $J_{\text{gem}} = 2.30 \text{ Hz}$ , 2 H), 5.43 (d,  $J_{\text{gem}} = 2.30 \text{ Hz}$ , 2 H), 7.05–7.45 (m, 10 H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta = 19.6$  (q), 25.5 (q), 27.1 (q), 57.4 (q), 88.1 (t), 97.6 (s), 127.9, 128.0, 129.7 (d), 135.6 (s), 144.3 (s), 149.4 (s), 152.9 (s).
- [11] Während der Reaktion fällt als unlösliches Salz 2,6-Di-*tert*-butylpyridiniumhexachloroantimonat (C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup>SbCl<sub>6</sub><sup>–</sup>) aus, das isoliert und identifiziert wurde.
- [12] a) T. Shono, Y. Matsumura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, *48*, 2861; b) M. Klehr, H. J. Schäfer, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 173; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *24*, 247.
- [13] W. Adam, T. Kammel, unveröffentlichte Ergebnisse. Durch Cyclovoltammetrie mit analogen Verbindungen konnten, wie erwartet, irreversible Oxidationspotentiale gemessen werden. Dabei wird eines der beiden Stickstoffatome der zentralen Bindung oxidiert, was durch Vergleich mit den carbocyclischen Analoga erhärtet wurde.
- [14] Durch die zur Kontrolle ebenfalls durchgeführten Laserblitzlichtphotolysen (Anregungswellenlängen 248 und 408 nm) konnte ausgeschlossen werden, daß die bei der Pulsradiolyse festgestellten Zwischenstufen durch diradikalische Intermediate hervorgerufen werden.

Eingegangen am 19. Juli 1995 [Z 8228]

**Stichworte:** Elektronentransfer · Radikalkalkationen · Reaktive Zwischenstufen