

- [4] G. Butora, T. Hudlicky, S. P. Fearnley, M. R. Stabile, A. G. Gum, D. Gonzalez, *Synthesis* **1998**, 665–681.
- [5] a) T. K. M. Shing, E. K. W. Tam, *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, 7, 353–356; b) B. M. Trost, L. S. Chupak, T. Lübbers, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1732–1740.
- [6] In Anlehnung an eine Syntheseroute von Trost et al.^[5b] haben wir **3** in racemischer Form ausgehend von Methylpropiolat und Crotonaldehyd in sechs Reaktionsschritten in 14% Gesamtausbeute synthetisiert.^[19]
- [7] a) D. R. Boyd, N. D. Sharma, H. Dalton, D. A. Clarke, *Chem. Commun.* **1996**, 45–46; b) B. P. McKibben, G. S. Barnosky, T. Hudlicky, *Synlett* **1995**, 806–807; c) D. R. Boyd, N. D. Sharma, C. R. O'Dowd, F. Hempenstall, *Chem. Commun.* **2000**, 2151–2152.
- [8] T. K. M. Shing, E. K. W. Tam, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 1547–1554.
- [9] K. M. Draths, D. R. Knop, J. W. Frost, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1603–1604.
- [10] R. Müller, M. Breuer, A. Wagener, K. Schmidt, E. Leistner, *Microbiology* **1996**, 142, 1005–1012.
- [11] C. F. Earhart in *Escherichia coli and Salmonella*, Vol. 1 (Hrsg.: F. C. Neidhardt), 2. Aufl., ASM, Washington, DC, **1996**, S. 1075–1090.
- [12] D. Hanahan, *J. Mol. Biol.* **1983**, 166, 557–580.
- [13] a) C. W. Hill, B. W. Harnish, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1981**, 78, 7069–7072; b) K. F. Jensen, *J. Bacteriol.* **1993**, 175, 3401–3407.
- [14] a) G. B. Cox, F. Gibson, R. K. J. Luke, N. A. Newton, I. G. O'Brion, H. Rosenberg, *J. Bacteriol.* **1970**, 104, 219–226; b) B. A. Ozenberger, T. J. Brickman, M. A. McIntosh, *J. Bacteriol.* **1989**, 171, 775–783.
- [15] a) M. J. Casadaban, *J. Mol. Biol.* **1976**, 104, 541–555; b) M. J. Casadaban, S. N. Cohen, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1979**, 76, 4530–4533; c) Y. Kameda, T. Iino, *J. Bacteriol.* **1979**, 139, 721–729.
- [16] J. G. Pan, J. S. Rhee, J. M. Lebeault, *Biotechnol. Lett.* **1987**, 9, 89–94.
- [17] Bezogen auf die maximal erreichbare theoretische Ausbeute entspricht dies einer relativen molaren Ausbeute von 40%; K. Li, J. W. Frost, *Biotechnol. Prog.* **1999**, 15, 876–883.
- [18] M. Halfar, J. Thömmes, D. Franke, M. Müller, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [19] V. Lorbach, D. Franke, M. Müller, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [20] J. P. Fürste, W. Pansegrau, R. Frank, H. Blöcker, P. Scholz, M. Bagdasarjan, E. Lanka, *Gene* **1986**, 48, 119–131.
- [21] J. Sambrook, E. F. Fritsch, T. Maniatis, *Molecular Cloning: A Laboratory Manual*, 2. Aufl., Cold Spring Harbor, NY, **1989**.

Wasserunterstützter intramolekularer Elektronentransfer vom Ring zur Seitenkette in N,N,N',N' -Tetraalkyl-*p*-phenylendiamin-Radikalen – Umkehrung der Seitenketten-Deprotonierung von Radikalkationen

Steen Steenken* und Abel J. S. C. Vieira

Bei Arenen mit (substituierten) Alkylgruppen als Substituenten ist oft eine „Aktivierung“ der Seitenkette möglich, indem der „Oxidationszustand“ des Arens, z. B. durch Ein-Elektron-Reduktion^[1–7] oder, was häufiger durchgeführt wurde, -Oxidation^[8–13] verändert wird. Eine charakteristische

[*] Prof. S. Steenken, Prof. A. J. S. C. Vieira^[†]
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie
45413 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)
Fax: (+49) 208-306-3951
E-mail: steenken@mpi-muelheim.mpg.de

[†] Gegenwärtige Anschrift:
Departamento de Química, Instituto Superior Tecnico
1096 Lisboa (Portugal)

Reaktion von Radikalkationen ist die C-H-Deprotonierung in der Seitenkette (typischerweise in der Benzylposition), die zu neutralen (Benzyl-)Radikalen führt. Die umgekehrte Reaktion, die Protonierung an C, ist auch bekannt (für Radikalanionen),^[14–20] betrifft aber *nicht* die Seitenkette, sondern den Ring. Wir haben nun ein Beispiel gefunden für die Protonierung eines Seitenketten-C-Atoms (eine Reaktion, die ein neutrales Radikal betrifft), wobei die erforderliche hohe Elektronendichte an der Seitenkette durch einen Elektronentransfer vom Ring zur Seitenkette zur Verfügung gestellt wird.

N_2O -gesättigte wässrige Lösungen (pH 7–12) von N,N,N',N' -Tetraethyl-*p*-phenylendiamin (TMPD; eingesetzt als Dihydrochlorid) wurden den 100-ns-Elektronenpulsen eines 3-MeV-van-de-Graaff-Beschleunigers ausgesetzt und die zeitabhängigen Änderungen der Transmission oder der Leitfähigkeit der Lösung aufgezeichnet. Die Bestrahlung von Wasser führt zu den Radikalen $\cdot OH$ (45%), $H\cdot$ (10%) und e_{aq}^- (45%). Das hydratisierte Elektron reagiert mit N_2O (20 mM) in ≤ 20 ns unter Bildung eines weiteren $\cdot OH$ -Radikals. In einer 0.2–0.5 mM TMPD-Lösung tritt unter diesen Bedingungen das Radikalkation $TMPD^{+\cdot}$ auf, dessen λ_{max} -Werte^[21] bei 330, 565 und 610 nm liegen (Abbildung 1).^[22] $TMPD^{+\cdot}$ entsteht hierbei auf zwei Wegen, einem direkten und einem indirekten. Die direkte, „schnelle“ Reaktion liefert $(55 \pm 5)\%$ der Gesamtausbeute an $TMPD^{+\cdot}$ (Abbildung 1, Einschub b). Die Geschwindigkeit, aber nicht die Ausbeute dieser

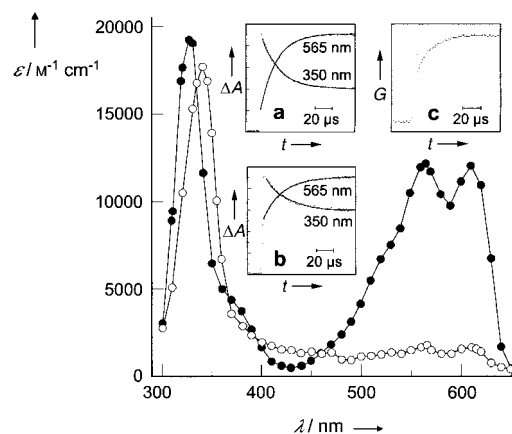


Abbildung 1. Absorptionsspektren nach der Reaktion von $O^{\cdot-}$ mit 0.4 mM TMPD in N_2O -gesättigtem Wasser ($[KOH] = 0.4$ M, $20^\circ C$; ● = Spektrum von $TMPD^{+\cdot}$; ○ = Spektrum von $>NCH_2\cdot$). Einschub a und b zeigen die Abnahme der Menge an $>NCH_2\cdot$ (350 nm) und die damit einhergehende Bildung von $TMPD^{+\cdot}$ (565 nm) bei 0.4 M KOH pH 7.4. Einschub c zeigt den Anstieg der Leitfähigkeit G bei pH 10, der im Wesentlichen die Bildung von OH^- widerspiegelt.

Reaktion hängt von der TMPD-Konzentration ab,^[23] wohingegen die Geschwindigkeit der zweiten, langsameren Reaktion ($k = (6.6 \pm 1) \times 10^4$ s⁻¹ bei $20^\circ C$ ^[24]) nicht von der TMPD-Konzentration (0.1–1 mM) und vom pH-Wert (7–12) abhängt, wohl aber von der Temperatur (zwischen 0 und $50^\circ C$). Aus dieser Temperaturabhängigkeit ergeben sich die Eyring-Parameter für die zugrunde liegende Reaktionsfolge aus Elektronentransfer und Seitenkettenprotonierung (siehe Schema 2) zu $\Delta H^\ddagger = (4.9 \pm 0.5)$ kcal mol⁻¹ und $\Delta S^\ddagger =$

(-19 ± 1.6) cal mol $^{-1}$ K $^{-1}$. Bei der Reaktion von $\cdot\text{OH}$ mit TMPD bei pH 8–11 erhöht sich die Leitfähigkeit der Lösung (Abbildung 1, Einschub c),^[25] was auf die Bildung eines organischen (Radikal-)Kations und des OH $^-$ -Ions zurückgeführt werden kann, wiederum in einem zweistufigen Prozess, durch optische Detektion entsprechend der Beobachtung. Die Geschwindigkeit des langsamen Prozesses und die Stufenhöhe der Leitfähigkeitsänderung sind unabhängig vom pH-Wert (8–11)^[26] sowie von der TMPD-Konzentration (0.1–1 mM) und stimmen innerhalb von 10% mit den optisch bestimmten Werten überein (vgl. Einschub c und b).

Beim Ersatz von $\cdot\text{OH}$ durch $\text{O}^{\cdot-}$, der konjugierten Base von $\cdot\text{OH}$ ($\text{p}K_a(\cdot\text{OH}) = 11.9$), ergab sich, dass die Stufenhöhe des ersten Prozesses, gemessen bei 565 nm, erheblich kleiner als bei pH 7–8 ist.^[27] Unter diesen Bedingungen^[28] trug der erste Prozess nur zu 15% zur Gesamtausbeute an $\text{TMPD}^{\cdot+}$ bei und die Hauptreaktion war nun die langsame Bildung von $\text{TMPD}^{\cdot+}$ mit $k = 6.0 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$, d. h. mit der nahezu gleichen Geschwindigkeitskonstanten wie bei der Reaktion bei pH 7–12 mit $\cdot\text{OH}$ als Reaktant.

Aufgrund der Tatsache, dass $\text{O}^{\cdot-}$ mit Arenen typischerweise durch H-Abstraktion aus der Seitenkette reagiert,^[29] wird in seiner Reaktion mit TMPD das Seitenkettenradikal $>\text{NCH}_2\cdot$ (siehe Schema 1) erwartet. Wie andere α -Aminoalkylradikale^[30] sollte auch $>\text{NCH}_2\cdot$ ein gutes Ein-Elektronen-Reduktionsmittel sein, und diese Erwartung wird bestätigt durch den Befund, dass $>\text{NCH}_2\cdot$ durch das milde Oxidans Methylviologen (MV^{2+}) unter Bildung von $\text{MV}^{\cdot+}$ ($k = 2.8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) abgefangen wird. Die auf diese Weise^[31] bei pH 9 bestimmte Ausbeute an $>\text{NCH}_2\cdot$ wurde zu 53% bezogen auf das anfänglich vorliegende $\cdot\text{OH}$ gemessen, ein Wert, der mit den entsprechenden Werten aus den optisch und konduktometrisch erhaltenen Stufenhöhen (Abbildung 1, Einschub b und c) übereinstimmt.

Bei der Reaktion von $\cdot\text{OD}$ mit TMPD in schwerem Wasser (D_2O) wird $\text{TMPD}^{\cdot+}$ ebenfalls in zwei Stufen gebildet. In D_2O ist die Geschwindigkeitskonstante für den zweiten, langsamen Prozess, die Umwandlung von $>\text{NCH}_2\cdot$ zu $\text{TMPD}^{\cdot+}$ (siehe Schema 2), jedoch um den Faktor 3.0 kleiner als in H_2O . Der kinetische Solvensisotopeneffekt beträgt also 3.0, ein Wert, der in Übereinstimmung mit dem (heterolytischen) Bruch einer O-H-Bindung im Übergangszustand der Umlagerungsreaktion ist. Mit diesem Bild ist auch die Aktivierungsenergie von $-19 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ in Einklang, da durch Beteiligung eines Wassermoleküls im Übergangszustand des intramolekularen Elektronentransfers Bewegungsfreiheitsgrade verloren gehen.

Um den Einfluss des Alkylsubstituenten an der Aminogruppe des *para*-Phenylendiamins zu untersuchen, wurde das OH-Radikal auch mit dem *N,N,N',N'*-Tetraethyl- und dem *n*-propylderivat umgesetzt. Wie bei TMPD werden auch hier die entsprechenden Radikalkationen in zwei Stufen gebildet, wobei die Ausbeuten für die „schnelle“ (bimolekulare) Reaktion 70–80% betragen^[32] und die anschließende unimolekulare Reaktion k -Werte von 1.2×10^4 und $7.1 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ für die Ethyl-^[33] bzw. die *n*-Propylverbindung aufweist. In Abbildung 2 sind die kinetischen Daten für die Umlagerungen der α -Aminoalkylradikale in die entsprechenden Phenylendiamin-Radikalkationen gegen die Taft- σ^* -Werte aufge-

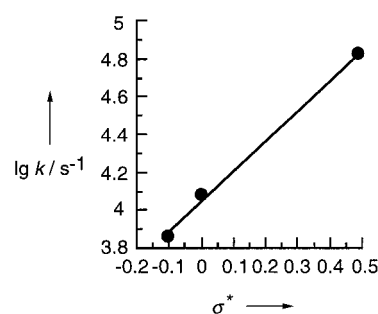
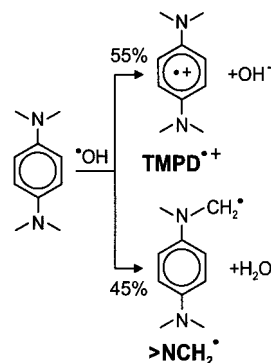


Abbildung 2. Taft-Auftragung für die Umwandlung von $>\text{NCH}_2\text{R}$ in die entsprechenden Radikalkationen. Aus der Steigung ergibt sich der Taft-Parameter $\rho^* = 1.6$.

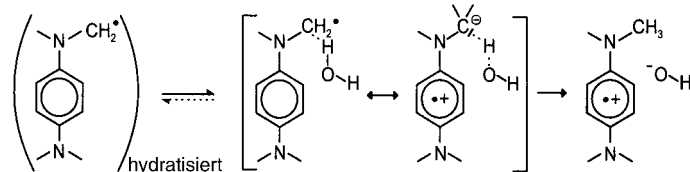
tragen. Die Verlangsamung der Reaktion beim Übergang von Me zu *n*Pr, wie sie sich in der positiven Steigung ($\rho^* = 1.6$) widerspiegelt, lässt sich auf die zunehmende Elektronendichte am Radikalzentrum^[34] oder auf sterische Effekte zurückführen.

Auf der Grundlage der vorgestellten Ergebnisse lässt sich ein Mechanismus vorschlagen, der die Bildung zweier verschiedener Radikale aus der Reaktion von $\cdot\text{OH}$ mit TMPD beinhaltet: a) das Radikalkation $\text{TMPD}^{\cdot+}$, das durch einen Additions-/Eliminierungsschritt^[35] an einer (unbesetzten?) Ringposition entsteht, und b) das C-zentrierte Radikal $>\text{NCH}_2\cdot$, das durch H-Abstraktion vom α -C-Atom des Alkylsubstituenten gebildet wird (Schema 1). Dieser Mechanismus wird gestützt durch den Befund, dass die relative Ausbeute des H-Abstraktionsproduktes $>\text{NCH}_2\cdot$ zunimmt durch Austausch des Elektronentransferagens $\cdot\text{OH}$ (Addition/Eliminierung)^[36] gegen das H-abstrahierende Agens^[29] $\text{O}^{\cdot-}$ (vgl. Einschub b und a in Abbildung 1).^[37]



Schema 1.

Bei dem für die „unimolekulare“ Reaktion von $>\text{NCH}_2\cdot$ zu $\text{TMPD}^{\cdot+}$ erforderlichen Protonendonator handelt es sich vermutlich um ein Wassermolekül. Der vorgeschlagene Mechanismus (Schema 2) beinhaltet den Transfer eines Elektrons



Schema 2.

vom Ring zum N-Alkylradikal, wobei im Übergangszustand ein Wassermolekül als Protonquelle^[38, 39] (und möglicherweise auch als Elektronentransfermediator) fungiert. Dies ergibt sich aus dem kinetischen Isotopeneffekt von 3.0 und der negativen Aktivierungsentropie. Beim zugehörigen Anion handelt es sich um das OH $^-$ -Ion, das durch zeitaufgelöste

Messung der Leitfähigkeit direkt detektiert wurde (Abbildung 1, Einschub c).

Formal gesehen ist das Ergebnis des Elektronentransfers vom Ring als Elektronendonator zum C-zentrierten Radikal in der Seitenkette als (schwachem!) Elektronenacceptor ein Carbanion. Wie jedoch aus dem Solvensisotopeneffekt kinetischen Isotopeneffekt hervorgeht, der den Bruch einer O-H-Bindung im Übergangszustand des Elektronentransfers anzeigt, erfolgt konzertiert mit dem Elektronentransfer die Protonierung dieses Kohlenstoffatoms. Der in Schema 2 dargestellte (neue) Mechanismus, der der Umkehrung der Seitenketten-Deprotonierung^[40] von Radikalkationen entspricht,^[41] ist ein Beispiel für die Bedeutung von Protontransferprozessen bei Elektrontransferreaktionen in wässriger Lösung.

Experimentelles

Die Pulsradiolyseexperimente wurden mit einem 3-MeV-van-de-Graaff-Beschleuniger durchgeführt; durch 100-ns-Pulse wurden Radikale in Konzentrationen von 0,5–3 μM gebildet. In allen Experimenten wurde eine thermostatisierbare Quarzdurchflussküvette verwendet (20 °C). Für die Dosimetrie wurden N_2O -gesättigte 10 mm KSCN-Lösungen eingesetzt, bei deren Bestrahlung das $(\text{SCN})_2^{\cdot-}$ -Radikalanion ($\lambda_{\text{max}} = 480 \text{ nm}$, $\epsilon_{480} = 7600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) in einer Ausbeute von $6.0 \times 10^{-7} \text{ mol J}^{-1}$ entsteht.^[42] Die Proben wurden durch Lösen der Tetraalkyl-*p*-phenylendiamin-Dihydrochloride in N_2O -gesättigtem, sauerstofffreiem Wasser hergestellt. Anschließend wurde der pH-Wert durch Zugabe von KOH oder Na_2HPO_4 auf $\text{pH} \geq 7$ eingestellt. Die strahlungsinduzierten Veränderungen der Absorption oder der Leitfähigkeit der Lösung wurden mit einem DEC-PDP-11/73⁺-Rechner aufgezeichnet und ausgewertet. Für die Leitfähigkeitsmessungen wurde eine Wechselstromapparatur mit einer Zeitauflösung von 1 μs verwendet.

Eingegangen am 7. Juli 2000 [Z15406]

- [1] P. Neta, D. Behar, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4798–4802.
- [2] P. Neta, D. Behar, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 103–106.
- [3] D. Behar, P. Neta, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2280–2283.
- [4] D. Behar, P. Neta, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 690–693.
- [5] P. Maslak, J. N. Narvaez, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 138–139.
- [6] J. M. Saveant, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 455–461.
- [7] J. M. Saveant in *Advances in Electron Transfer Chemistry*, Vol. 4 (Hrsg.: P. S. Mariano), Jai, Greenwich, CO, **1994**, S. 53–116.
- [8] A. M. D. Nicholas, D. R. Arnold, *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 2165–2179.
- [9] S. Steenken, R. A. McClelland, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4967–4973.
- [10] S. Steenken, C. J. Warren, B. C. Gilbert, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1990**, 335–342.
- [11] P. Maslak, J. N. Narvaez, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 302–304; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 283–285.
- [12] M. Schmittel, A. Burghart, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2658–2699; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2550–2589.
- [13] a) E. Baciocchi, M. Bietti, L. Manduchi, S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6624–6629; b) M. Bietti, S. Steenken in *Handbook of Electron Transfer in Chemistry* (Hrsg.: V. Balzani), Wiley-VCH, im Druck.
- [14] R. W. Fessenden, O. P. Chawla, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2262–2263.
- [15] R. H. Schuler, P. Neta, H. Zemel, R. W. Fessenden, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3825–3831.
- [16] D. J. Deeble, S. Das, C. von Sonntag, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 5784–5788.
- [17] H. M. Novais, S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1–6.
- [18] S. Steenken, J. P. Telo, H. M. Novais, L. P. Candeias, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4701–4709.
- [19] L. P. Candeias, P. Wolf, P. O'Neill, S. Steenken, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 10302–10307.
- [20] L. P. Candeias, S. Steenken, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 937–944.
- [21] S. Fujita, S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2540–2045.
- [22] Die Gesamtausbeute an $\text{TMPD}^{\cdot+}$ ist 100%, kalibriert mit der Reaktion von TMPD mit $(\text{SCN})_2^{\cdot-}$, dessen Ausbeute (in 10 mm KSCN) gleich der von $\cdot\text{OH}$ ist: R. H. Schuler, L. K. Patterson, E. Janata, *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 2088.
- [23] Auf der Basis der Abhängigkeit der $\text{TMPD}^{\cdot+}$ -Bildungsgeschwindigkeit von der TMPD -Konzentration in der direkten, „schnellen“ Reaktion ergibt sich die Geschwindigkeitskonstante für die Bildung von $\text{TMPD}^{\cdot+}$ durch $\cdot\text{OH}$ zu $1.0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Den gleichen Wert erhält man aus einem Experiment, bei dem TMPD und Isopropanol um $\cdot\text{OH}$ konkurrieren (mit $k(\cdot\text{OH} + i\text{PrOH}) = 2.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).
- [24] Alle Geschwindigkeitskonstanten in dieser Arbeit beziehen sich auf $(20 \pm 0.2)^\circ\text{C}$.
- [25] Diese Messungen wurden nach der zeitaufgelösten Wechselstrommethode durchgeführt. Für die dosimetrischen Messungen wurde die Reaktion von $\cdot\text{OH}$ und *N,N*-Dimethylanilin zu OH^- und *N,N*-Dimethylanilin⁺ verwendet: J. Holcman, K. Schested, *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 1963.
- [26] Dies zeigt auch, dass $\text{TMPD}^{\cdot+}$ nicht mit OH^- reagiert, was auch daraus hervorgeht, dass die Lebensdauer von $\text{TMPD}^{\cdot+}$ nicht von der OH^- -Konzentration abhängt.
- [27] Dagegen war die 350-nm-Absorption viel größer als die bei $\text{pH} 7-8$ (vgl. Einschub a und b in Abbildung 1).
- [28] Mit 0.2–0.5 mm TMPD und 0.4–0.5 M KOH.
- [29] P. Neta, R. H. Schuler, *Radiat. Res.* **1975**, *64*, 233.
- [30] Siehe z. B. S. Steenken, V. Jagannadham, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6818, zit. Lit.
- [31] Zur Kalibrierung wurde eine N_2O -gesättigte 10 mm Natriumformiat-Lösung verwendet, die 0.5 mm MV^{2+} enthielt (Ausbeute an $\text{MV}^{\cdot+} \equiv 100\%$).
- [32] Kalibriert durch die Reaktion mit $(\text{SCN})_2^{\cdot-}$ ($\equiv 100\%$). Die Ausbeute an dem Radikalkation betrug allerdings weniger als 100%, was auf die H-Abstraktion an terminalen C-Atomen der Alkylkette hinweist.
- [33] Im Falle von Tetraethyl-*p*-phenylendiamin wurden auch die Aktivierungsparameter für die intramolekulare Bildung des Radikalkations gemessen: $\Delta H^\ddagger = 6.2 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -19 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
- [34] Ein weiterer Gesichtspunkt ist, dass ein Alkylsubstituent an C_α das C-Radikal stabilisiert und sich somit nachteilig auf die Umwandlung zum aromatischen Radikalkation auswirkt.
- [35] Mit $k_{\text{Elim.}} \geq 3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$.
- [36] S. Steenken, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1987**, *83*, 113–124.
- [37] Die mögliche Alternative, dass es sich bei dem Radikal, aus dem $\text{TMPD}^{\cdot+}$ entsteht, um das *ipso*-OH-Addukt handelt, wird hierdurch ausgeschlossen, denn die Ausbeute an *ipso*-OH-Addukt würde beim Übergang von $\cdot\text{OH}$ zu $\text{O}^{\cdot-}$ abnehmen.
- [38] Die thermodynamische Acidität von $\text{TMPD}^{\cdot+}$ ist nicht bekannt. Der $\text{p}K_a$ -Wert von $\text{TMPD}^{\cdot+}$ lässt sich jedoch aufgrund der Beobachtung, dass $\text{TMPD}^{\cdot+}$ sogar in 1 M KOH-Lösung existenzfähig ist, zu $\gg 14$ abschätzen, was die Protonierbarkeit von $>\text{NCH}_2^{\cdot}$ durch die schwache Säure H_2O verständlich macht.
- [39] Die Umwandlung von $>\text{NCH}_2^{\cdot}$ zu $\text{TMPD}^{\cdot+}$ wird durch Phosphat beschleunigt: $k = 2 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($\text{pH} 8$; bestimmt aus der linearen Abhängigkeit von $k_{\text{beob.}}$ von der Phosphatkonzentration).
- [40] E. Baciocchi, M. Bietti, O. Lanzalunga, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 243–251.
- [41] Grundlage für den Elektronentransfer vom Ring zur Seitenkette ist sicherlich die durch die zweite Dialkylaminofunktion verstärkte sehr hohe Elektronendichte am Ring. So findet die Schema 2 entsprechende Reaktion beim analogen α -Aminoalkylradikal von *N,N*-Dimethylanilin nicht statt.
- [42] R. H. Schuler, A. L. Hartzell, B. Behar, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 192–199.