

Über Mono-, Di- und Triarylamin-Radikalkationen

Franz Alfred Neugebauer*, Stephan Bamberger und Wolfgang Richard Groh

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Abt. Organische Chemie,
D-6900 Heidelberg, Jahnstr. 29

Eingegangen am 9. Januar 1975

Die Mono- (1–10), Di- (11–30) und Triarylamin-Radikalkationen (31–35) wurden durch Oxidation der entsprechenden Amine mit Bleitetraacetat erzeugt und ESR-spektroskopisch, stationär oder im Durchfluß, untersucht. Der Einfluß von *p*-Substituenten auf die ESR- und UV-Daten der Grundkörper 1, 11 und 31 wird diskutiert.

Mono-, Di-, and Triarylamine Radical Cations

The mono- (1–10), di- (11–30), and triarylamine radical cations (31–35) were generated by oxidation of the corresponding amines with lead tetraacetate and studied by e. s. r. spectroscopy, stationary or in a flow system. The influence of *p*-substituents on the e. s. r. and u. v. data of the parent compounds 1, 11, and 31 is discussed.

Im Zusammenhang mit der ESR-spektroskopischen Untersuchung von Diarylaminen befaßten wir uns auch mit den entsprechenden Diarylamin-Radikalkationen, die man als protonierte Diarylaminyle betrachten kann. Wir fanden, daß diese Radikalkationen verhältnismäßig leicht durch Oxidation der Diarylamine mit Bleitetraacetat in Trifluoressigsäure, stationär oder im Durchfluß, erzeugt werden können¹⁾. Mit Hilfe dieser Methode sind auch Arylamin-Radikalkationen ESR-spektroskopisch beobachtbar²⁾, und wir haben diese Untersuchung auf zahlreiche Derivate ausgedehnt.

Arylamin-Radikalkationen

Waters und Mitarbb.^{3,4)} oxidierten Arylamine mit Cer(IV)-sulfat in einem Durchfluß-System, erhielten jedoch selbst unter extremen Bedingungen (maximale Durchfluß-Geschwindigkeit, gesättigte Reaktionslösungen) nur bei einzelnen Vertretern (4-Aminobenzoesäure, 4-Aminobenzolsulfonsäure, 4-Äthoxyanilin) gut aufgelöste ESR-Spektren der Amin-Radikalkationen. *tert*-Butyl-Gruppen am Phenylrest erhöhen durch ihre abschirmende Wirkung die Lebensdauer von Arylamin-Radikalkationen beträchtlich. Das ESR-Spektrum des elektrochemisch erzeugten 2,4,6-Tri-*tert*-butylanilin-Radikalkations (7) läßt sich stationär registrieren⁵⁾. Dieses Radikalkation entsteht auch sofort bei der Oxidation des Amins mit Bleitetraacetat in Trifluoressigsäure. Unter gleichen Bedingungen

¹⁾ F. A. Neugebauer und S. Bamberger, *Angew. Chem.* **83**, 48 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 71 (1971).

²⁾ F. A. Neugebauer, S. Bamberger und W. R. Groh, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 2247.

³⁾ T. J. Stone und W. A. Waters, *Proc. Chem. Soc. (London)* **1962**, 253.

⁴⁾ W. M. Fox und W. A. Waters, *J. Chem. Soc.* **1964**, 6010.

⁵⁾ G. Cauquis und M. Geniès, *C. R. Acad. Sci. Ser. C* **265**, 1340 (1967).

konnten wir auch die ESR-Spektren der Radikalkationen von 2,4,6-Trimethylanilin (**8**), 2,6-Dimethoxy-4-methylanilin (**9**) und 2,4,6-Trimethoxyanilin (**10**) aufnehmen. Die ESR-Spektren der kurzlebigen Radikalkationen aus 4-Nitranilin (**2**), 4-Aminobenzonitril (**3**) und 4-Aminobenzoesäureäthylester (**4**) erhielten wir mit der Durchfluß-Methode, indem wir das Arylamin ($1 - 5 \cdot 10^{-2}$ M) in Trifluoressigsäure mit Bleitetraacetat ($1.5 - 8 \cdot 10^{-3}$ M) in Trifluoressigsäure unmittelbar vor der Meßstelle im Resonator zur Reaktion brachten. Die Oxidation des 3,5-Di-*tert*-butylanilins, des 4-Methylanilins und des Anilins unter gleichen Bedingungen lieferte überhaupt keine oder nur sehr intensitätsschwache, schlecht aufgelöste ESR-Spektren. Hochaufgelöste ESR-Spektren dieser Radikalkationen konnten wir jedoch erhalten, als wir die Amine in Methylenchlorid mit Bleitetraacetat in Methylenchlorid/Trifluoressigsäure (9:1) im Durchfluß umsetzten. Im Fall des Anilin-Radikalkations (**1**) (Abb. 1) mußten dabei verhältnismäßig konzentrierte Lösungen von Anilin (≈ 0.2 M) und Bleitetraacetat (≈ 0.03 M) eingesetzt werden.

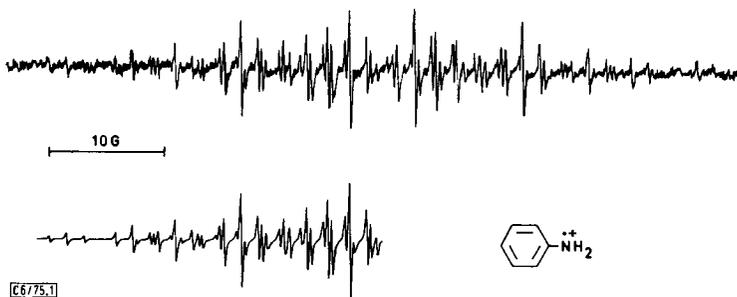
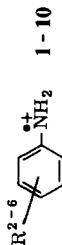


Abb. 1. ESR-Spektrum von **1** in Methylenchlorid/Trifluoressigsäure ($\approx 9:1$); darunter simuliert (Linienbreite 0.15 G)

Die Analyse der ESR-Spektren und die eindeutige Zuordnung der Kopplungskonstanten folgen aus dem einfachen ESR-Spektrum von **6** und aus dem Vergleich der ESR-Daten der einzelnen Vertreter untereinander. Das übersichtliche ESR-Spektrum von **6** zeigt die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit einem Stickstoff- und $2 + 2 + 1$ Wasserstoff-Atomen ($3 \cdot 3 \cdot 3 \cdot 2 = 54$ Linien, zum Teil überlagert). Bei niedriger Modulation spalten die nicht überlagerten Linien mit einer zusätzlichen Kopplungskonstanten von 0.18 G weiter auf (> 13 Linien), die der Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit den *tert*-Butyl-Wasserstoffen (18 H) zuzuordnen ist. Mit Kenntnis der Kopplungsparameter von **6** kann man die linienreichen ESR-Spektren des Grundkörpers **1** und seiner Derivate **2**–**5** leicht analysieren. Die ESR-Spektren der mehrfach substituierten Radikalkationen **8**, **9** und **10** zeichnen sich durch besonders viele Linien aus, die sich im Mittelteil stark überlagern. Von diesen Vertretern liefert **8** auch in deuterierter Trifluoressigsäure ein sehr gut aufgelöstes ESR-Spektrum, in dem die $a(\text{H}_{\text{NH}})$ -Kopplung von 8.02 G durch eine $a(\text{D}_{\text{ND}})$ -Kopplung von 1.25 G [$a(\text{H})/a(\text{D}) = 6.4$; theoretischer Wert 6.514] ersetzt ist. In allen untersuchten Fällen decken sich die Simulationen mit den in Tab. 1 zusammengestellten Werten gut mit den Originalspektren. Die erhaltenen Ergebnisse und die bereits bekannten ESR-Daten³⁻⁵) von Arylamin-Radikalkationen ergänzen sich ohne Widerspruch.

Tab. 1. ESR-Kopplungskonstanten (Gauß) und g -Faktoren der Arylamin-Radikalkationen 1–10

	$R^2 = R^6$	$R^3 = R^5$	R^4	$a(N)$	$a(H_{NH})$	$a(i_o)$	$a(i_m)$	$a(i_p)$	g	Bedingungen
1				7.68	9.58	5.82 (2H)	1.52 (2H)	9.58 (1H)	2.0027	a)
2			NO ₂	8.01	10.23	6.42 (2H)	2.06 (2H)	2.06 (1N)	2.0032	b)
3			CN	7.54	9.65	6.09 (2H)	2.01 (2H)	1.33 (1N)	2.0028	b)
4 ^{d)}			CO ₂ C ₂ H ₅	7.61	9.70	6.07 (2H)	1.90 (2H)	0.65 (2H)	2.0030	b)
5			CH ₃	7.19	9.03	5.31 (2H)	0.87 (2H)	12.40 (3H)	2.0028	a)
6		C(CH ₃) ₃		7.12	8.94	5.50 (2H)	0.18 (18H)	10.30 (1H)	2.0027	a)
7 ^{e)}	C(CH ₃) ₃		C(CH ₃) ₃	6.35	7.75		0.90 (2H)	0.44 (9H)	2.0027	c)
8 ^{d)}	CH ₃		CH ₃	7.39	8.02	4.62 (6H)	0.88 (2H)	11.74 (3H)	2.0029	c)
9 ^{e)}	OCH ₃		CH ₃	6.42	8.04	1.31 (6H)	0.86 (2H)	9.18 (3H)	2.0032	c)
10 ^{f)}	OCH ₃		OCH ₃	6.13	7.40	1.09 (6H)	0.21 (2H)	1.64 (3H)	2.0034	c)

a) Durchfluß; Arylamin in Methylenchlorid, Bleitetraacetat in Methylenchlorid/Trifluoressigsäure (9:1).

b) Durchfluß; Trifluoressigsäure.

c) Stationär; Trifluoressigsäure.

d) λ_{max} 420 sh, 367 nm.e) λ_{max} 506 nm.f) λ_{max_1} 425 nm.

Diarylamin-Radikalkationen

Die Diarylamin-Radikalkationen **11**–**30** wurden durch Oxidation der Diarylamine mit Bleitetraacetat in Trifluoressigsäure hergestellt. Die Stabilität der Radikalkation-Lösungen wird entscheidend durch die Reinheit, insbesondere die Wasserfreiheit der Trifluoressigsäure bestimmt. Alle in Tab. 2 zusammengestellten Radikalkationen mit Ausnahme von **11**, **12** und **14** konnten in Trifluoressigsäure stationär ESR-spektroskopisch gemessen werden.

Das ESR-Spektrum des Bis(4-methoxyphenyl)amin-Radikalkations (**17**) wurde schon früher beim Lösen von Bis(4-methoxyphenyl)nitroxid in Trifluoressigsäure beobachtet^{6,7)}. **17** entsteht auch sofort beim Lösen von Tetrakis(4-methoxyphenyl)hydrazin in Trifluoressigsäure. Das Bis(2,4-dimethoxyphenyl)amin-Radikalkation (**26**) wurde ebenfalls bereits durch Oxidation des Amins mit Kaliumnitrosodisulfonat erhalten⁸⁾, und dasselbe Radikalkation liegt offenbar auch in dem hellblauen Salz vor, das Meyer und Reppe⁹⁾ durch Oxidation einer methanolischen Lösung des Amins mit Bleidioxid herstellten, jedoch für das „Diperchlorat des Octamethoxytetraphenylhydrazins“ hielten, des hypothetischen N–N-Dimeren von **26**.

Das linienarme ESR-Spektrum des Bis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)amin-Radikalkations (**18**) diente als Grundlage für die Analyse der ESR-Spektren und die Zuordnung der Kopplungskonstanten in dieser Radikalreihe. Im Gegensatz zum entsprechenden Arylamin-Radikalkation **6** konnten wir bei **18** die $\alpha(\text{H})$ -Kopplung der *m-tert*-Butyl-Protonen nicht mehr auflösen; diese Wasserstoffe tragen jedoch erheblich zur Linienbreite (0,5 G) bei. Mit den Daten von **18** lassen sich die linienreichen ESR-Spektren der anderen Diarylamin-Radikalkationen, z. B. von **11** (Abb. 2) relativ leicht analysieren, und die erhaltenen Kopplungskonstanten sowie die *g*-Faktoren und die längstwellige Absorptionsbande der untersuchten Diarylamin-Radikalkationen sind in der Tab. 2 zusammengefaßt. Alle

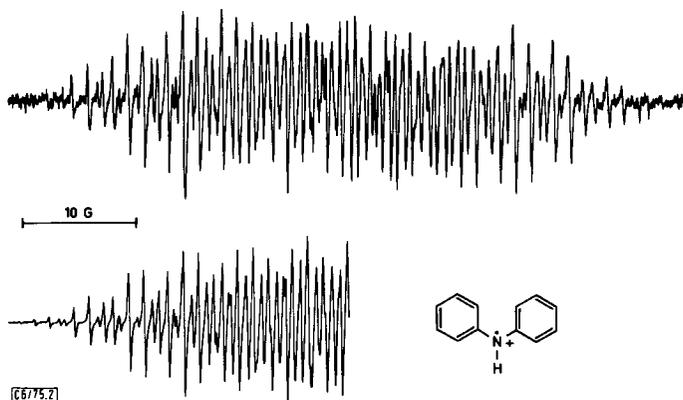


Abb. 2. ESR-Spektrum von **11** in Trifluoressigsäure; darunter simuliert (Linienbreite 0,13 G)

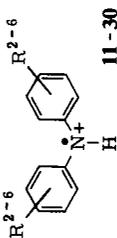
⁶⁾ H. Hogeveen, H. R. Gersmann und A. P. Praat, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **86**, 1063 (1967).

⁷⁾ G. Cauquis und D. Serve, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 17.

⁸⁾ A. A. Medzhidov, E. G. Rozantsev und M. B. Neiman, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **168**, 348 (1966) [*C. A.* **65**, 8707 d (1966)].

⁹⁾ K. H. Meyer und W. Reppe, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **54**, 327 (1921).

Tab. 2. ESR-Kopplungskonstanten (Gauß), g -Faktoren und die Lage der ersten Absorptionsbande (nm) der Diarylamin-Radikalkationen **11** – **30** in Trifluoressigsäure



R ²	R ³ = R ⁵	R ⁴	R ⁶	$\alpha(N)$	$\alpha(H_{NH})$	$\alpha(i_o)$	$\alpha(i_m)$	$\alpha(i_p)$	g	Bedin- gungen	λ_{max}
11				9.03	10.98	3.46 (4H)	1.31 (4H)	4.86 (2H)	2.0027	a)	690 ^{10, 11)}
12		NO ₂		9.20	10.70	3.74 (4H)	1.55 (4H)	1.06 (2N)	2.0032	a)	
13		CN		8.86	10.56	3.65 (4H)	1.47 (4H)	0.66 (2N)	2.0028	b)	
14		CO ₂ C ₂ H ₅		8.91	10.70	3.56 (4H)	1.47 (4H)	0.28 (4H)	2.0029	a)	713
15		C(CH ₃) ₃		8.67	10.42	3.21 (4H)	1.06 (4H)	0.24 (18H)	2.0027	b)	723
16		CH ₃		8.70	10.50	3.28 (4H)	1.06 (4H)	6.10 (6H)	2.0028	b)	714 ^{1, 2)}
17 ⁷⁾		OCH ₃		8.06	9.56	2.72 (4H)	0.40 (4H)	1.06 (6H)	2.0029	b)	770 ¹²⁾
18		C(CH ₃) ₃		8.64	10.50	3.36 (4H)		5.15 (2H)	2.0028	b)	723
19	CH ₃	CH ₃	CH ₃	7.78	9.64	2.40 (12H)	1.03 (4H)	5.58 (6H)	2.0028	b)	810
20	CH ₃	OCH ₃	CH ₃	7.05	8.61	1.73 (12H)	0.24 (4H)	1.05 (6H)	2.0030	b)	862, 432
21	CH ₃	OCD ₃	CH ₃	7.05	8.61	1.73 (12H)			2.0030	b)	
22		OCH ₃	CH ₃	7.68	9.15	2.74 (4H)	0.53 (12H)		2.0030	b)	770
23	OCH ₃	CH ₃	OCH ₃	7.56	9.50	0.69 (12H)	0.91 (4H)	4.63 (6H)	2.0028	b)	757
24	OCD ₃	CH ₃	OCD ₃	7.56	9.50		0.91 (4H)	4.63 (6H)	2.0028	b)	
25	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	7.35	9.05	0.57 (12H)	0.42 (4H)	0.74 (6H)	2.0031	b)	785, 590
26	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	7.44	8.87	2.28 (2H)	0.39 (4H)	0.90 (6H)	2.0032	b)	793
						0.54 (6H)					
27	OCD ₃	OCD ₃	OCD ₃	7.45	8.85	2.35 (2H)			2.0032	b)	
28	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	7.49	8.90	2.33 (2H)	0.31 (4H)	1.04 (6H)	2.0031	b)	810
						2.00 (6H)					
29	CH ₃	OCD ₃	OCD ₃	7.40	8.84	2.08 (8H)			2.0031	b)	
30	OCH ₃	OCD ₃	OCH ₃	7.73	9.76	0.74 (12H)	1.05 (4H)	3.93 (2H)	2.0031	b)	553

a) Durchfluß. b) Stationär.

¹⁰⁾ G. N. Lewis und D. Lipkin, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 2801 (1942).

¹¹⁾ V. E. Kholmogorov und E. V. Baranov, Opt. Spekt. **14**, 827 (1963) [C. A. **59**, 5967f (1963)].

¹²⁾ In Acetonitril liegen die ersten Banden etwas kürzerwellig: 705 nm (**16**) und 762 nm (**17**); G. Cauquis, H. Delhomme und D. Serve, Tetrahedron Lett. **1971**, 4113.

Analysen sind durch Simulation bestätigt. Bei einigen methoxy-substituierten Radikalkationen (**20**, **23**, **26** und **28**) wurde die Zuordnung der Kopplungskonstanten durch Deuterierung der OCH₃-Gruppen (**21**, **24**, **27** und **29**) gesichert. In **22** werden die Methoxy-Gruppen durch die benachbarten Methyl-Substituenten offenbar aus der Phenylebene herausgedreht, da man im ESR-Spektrum von **22** keine Kopplung der Methoxy-Wasserstoffe findet; sie ist kleiner als die Linienbreite (0.15 G). Der Vergleich der ESR-Daten von **22** mit denen von **17** zeigt, daß in beiden Radikalkationen eine gleichartige Spindichteverteilung, die Sauerstoffatome eingeschlossen, vorliegt. Die „Nichtkopplung“ der Methoxy-Wasserstoffe in **22** scheint deshalb allein die Folge der orthogonalen Einstellung der O-Methyl-Gruppen zum π -Elektronensystem zu sein.

Die erste Absorptionsbande der Diarylamin-Radikalkationen (Tab. 2) liegt zwischen 690 und ca. 900 nm, nur **30** absorbiert anscheinend kürzerwellig. In diesem Fall reicht jedoch der Fuß der Absorptionsbande bei 553 nm bis 900 nm. Es wäre deshalb möglich, daß bei **30** im Bereich 700–850 nm eine Bande mit kleiner Extinktion vorhanden ist, die im Fuß der Absorptionsbande bei 553 nm verschwindet. Die Absorptionsangaben in Tab. 2 sind Näherungswerte, weil es sich in allen Fällen um sehr breite Banden handelt, die zusätzlich durch im gleichen Bereich absorbierende Verunreinigungen beeinflusst sein können.

Die erste Absorptionsbande des Diphenylamin-Radikalkations (**11**) wird bei 690 nm^{10, 11)} gefunden. Elektronendonator-Substituenten, wie Methyl- und Methoxy-Gruppen in *p*-Stellung (**15**, **16**, **17**) verschieben sie bathochrom. Auch Methyl-Gruppen in den *o*-Positionen von *p*-CH₃- bzw. *p*-OCH₃-substituierten Diarylamin-Radikalkationen ergeben eine bathochrome Verschiebung (**16** → **19**; **17** → **28** → **20**). Methoxy-Gruppen in *o*-Stellung beeinflussen die Lage des Absorptionsmaximums wesentlich schwächer (**17** → **26**; **16** → **23**). Im Vergleichspaar **26** → **25** führt die Besetzung der zweiten *o*-Position sogar zu einer hypsochromen Verschiebung. Von den Radikalkationen mit Elektronenakzeptor-Substituenten in *p*-Stellung konnte nur die Absorption des Äthoxycarbonyl-Vertreters **14** stationär vermessen werden. Seine erste Bande um 713 nm ist im Vergleich zum Diphenylamin-Radikalkation etwa ebenso stark bathochrom verschoben wie die von **16** (714 nm) mit Methyl-Gruppen in den *p*-Stellungen. Nach den bis jetzt vorhandenen Daten wird die erste Absorptionsbande des Grundkörpers **11** offenbar durch jede *p*-Substitution langwellig verschoben, unabhängig davon, ob es sich um Elektronenakzeptor- oder Elektronendonator-Substituenten handelt.

Triarylamin-Radikalkationen

Triarylamin-Radikalkationen sind bereits von *Walter, Adams, Willigen* und *Sundheim* eingehend untersucht worden^{13–16)}. Wir haben die ESR-Spektren der Vertreter in Tab. 3 nochmals in Trifluoressigsäure, stationär oder im Durchfluß, aufgenommen, um die ESR-Daten der arylsubstituierten Amin-Radikalkationen unter gleichen Bedingungen miteinander vergleichen zu können. Im Fall des Nitro-Vertreters **32** ergibt die Durchfluß-

¹³⁾ *R. I. Walter*, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 1923 (1966).

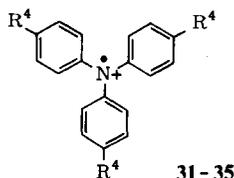
¹⁴⁾ *E. T. Seo, R. F. Nelson, J. M. Fritsch, L. S. Marcoux, D. W. Leedy* und *R. N. Adams*, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 3498 (1966).

¹⁵⁾ *H. van Willigen*, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 2229 (1967).

¹⁶⁾ *M. Mahboob* und *B. R. Sundheim*, *Theor. Chim. Acta* **10**, 222 (1968).

Methode ein gut aufgelöstes ESR-Spektrum, das die Ermittlung aller Kopplungskonstanten erlaubt. Beim Tris(4-methoxyphenyl)amin-Radikalkation (**35**) weicht die in der Tab. 3 angegebene $a(H_a)$ -Kopplungskonstante von der Literaturangabe¹⁴⁾ ab. Unsere Analyse¹⁷⁾ stützt sich auf die Simulation und auf die ESR-Daten des Bis(4-methoxyphenyl)(4-[D₃]-methoxyphenyl)amin-Radikalkations: $a(N) = 9.06$ G, $a(H) = 1.83$ G (6H) und $a(H) = 0.59$ G (12H). Die erste Absorptionsbande des Triphenylamin-Radikalkations (**31**, 650 nm) wird nach Walter¹³⁾ durch jede *p*-Substitution, Elektronendonator- oder Elektronenakzeptor-Substituent, bathochrom verschoben. Dieser Trend wird durch die in der Tab. 3 angegebenen Absorptionsmaxima bestätigt.

Tab. 3. ESR-Kopplungskonstanten (Gauß), *g*-Faktoren und die Lage der ersten Absorptionsbande (nm) der Triarylamin-Radikalkationen **31** – **35** in Trifluoressigsäure



	R ⁴	<i>a</i> (N)	<i>a</i> (H _a)	<i>a</i> (H _m)	<i>a</i> (i _p)	<i>g</i>	Bedingungen	λ _{max}
31	H ¹⁵⁾	10.19	2.26	1.22	3.27 (3 H)	2.0028	a)	650 ^{10, 16)}
32	NO ₂ ¹⁶⁾	10.05	3.14	0.98	0.70 (3 N)	2.0032	b)	
33	CO ₂ C ₂ H ₅	9.85	2.40	1.20		2.0031	a)	680
34	CH ₃ ^{13, 14, 16)}	9.75	2.11	1.06	3.94 (9 H)	2.0028	a)	670 ^{13, 16)}
35	OCH ₃ ^{13, 14)}	9.06	1.83	0.59	0.59 (9 H)	2.0032	a)	715 ¹³⁾

a) Stationär.

b) Durchfluß.

Diskussion

In den Methyl-Radikalen werden die $a(^{13}\text{C})$ - und die $a(H_a)$ -Kopplungen entscheidend durch die Hybridisierung des zentralen Kohlenstoffatoms beeinflusst¹⁸⁾. Eine analoge Abhängigkeit ist auch für die $a(N)$ - und $a(H_{\text{NH}})$ -Kopplungen zu erwarten. Bei zunehmender Abweichung von der Planarität sollte die $a(N)$ -Kopplung und entsprechend auch das $a(N)/a(H_{\text{NH}})$ -Verhältnis erheblich größer werden. $\dot{\text{N}}\text{H}_3^+$, das nach verschiedenen Berechnungen^{19–21)} eine planare Struktur besitzt, ergibt mit $a(N) = 19.5$ G und $a(H_{\text{NH}}) = 25.9$ G ein $a(N)/a(H_{\text{NH}})$ -Verhältnis von 0.75^{22–24)}, und nahezu gleiche Verhältniszahlen werden

¹⁷⁾ R. I. Walter findet für **35** ebenfalls ESR-Daten, die den Werten in Tab. 3 entsprechen, persönl. Mitteilung.

¹⁸⁾ R. W. Fessenden und R. H. Schuler, *J. Chem. Phys.* **43**, 2704 (1965).

¹⁹⁾ G. Giacometti und P. L. Nordio, *Mol. Phys.* **6**, 301 (1963).

²⁰⁾ T. A. Claxton und N. A. Smith, *Trans. Faraday Soc.* **66**, 1825 (1970); *J. Chem. Phys.* **52**, 4317 (1970).

²¹⁾ W. A. Lathan, W. J. Hehre, L. A. Curtiss und J. A. Pople, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 6377 (1971).

²²⁾ T. Cole, *J. Chem. Phys.* **35**, 1169 (1961).

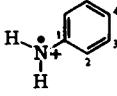
²³⁾ J. S. Hyde und E. S. Freeman, *J. Phys. Chem.* **65**, 1636 (1961).

²⁴⁾ K. V. S. Rao und M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 2163.

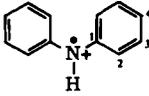
auch bei den planaren Dialkylamin-Radikalkationen gefunden, $0,84 \pm 0,02^{25}$). Die $a(\text{N})$ - und $a(\text{H}_{\text{NH}})$ -Kopplungen der hier untersuchten Monoaryl- und Diarylammin-Radikalkationen ergeben $a(\text{N})/a(\text{H}_{\text{NH}})$ -Verhältniszahlen von $0,80 \pm 0,04$, so daß auch in diesen Radikalkationen eine planare oder nahezu planare Anordnung der Substituenten am Aminium-Stickstoff anzunehmen ist.

Ein Bild über die Spindichteverteilungen in den phenyl-substituierten Amin-Radikalkationen **1**, **11** und **31** vermitteln die Beziehungen $a(\text{H}) = -27 \rho_{\text{C}}^{26}$, $a(\text{N}) = 28,6 \rho_{\text{N}}^{27}$ und $a(\text{H}_{\text{NH}}) = -33,7 \rho_{\text{N}}^{28}$. Die resultierenden Werte sind in der Tab. 4 aufgeführt, und entsprechende Spindichteverteilungen werden auch aus *McLachlan*-Rechnungen erhalten^{15, 29}. Nach diesen Daten befinden sich in **1**, **11** und **31** etwa $\frac{2}{3}$ des ungepaarten Elektrons

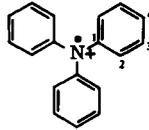
Tab. 4. ESR-Kopplungskonstanten $a(i)$ (Gauß) und Spindichten^{26, 27} ρ_i für **1**, **11** und **31**



1



11



31

Position	1 : $ a(i) $	$ \rho_i $	11 : $ a(i) $	$ \rho_i $	31 : $ a(i) $	$ \rho_i $
N	7.68	0.269	9.03	0.316	10.19	0.356
2	5.82	0.216	3.46	0.128	2.26	0.084
3	1.52	0.056	1.31	0.049	1.22	0.045
4	9.58	0.355	4.86	0.180	3.27	0.121

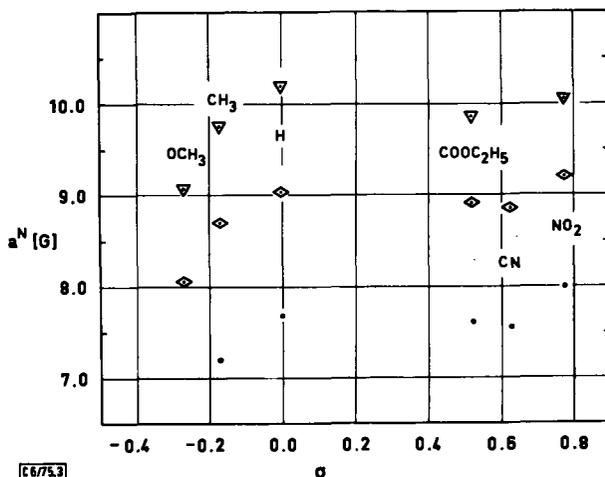


Abb. 3. $a(\text{N})/\sigma$ -Diagramm der *p*-substituierten Anilin- (•), Diphenylamin- (◊) und Triphenylamin-Radikalkationen (▽)

²⁵) W. C. Danen und R. C. Rickard, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 3254 (1972).

²⁶) H. H. McConnell, J. Chem. Phys. **24**, 632, 764 (1956); E. T. Strom, G. R. Underwood und D. Jurkowitz, Mol. Phys. **24**, 901 (1972).

²⁷) E. W. Stone und A. H. Maki, J. Chem. Phys. **39**, 1635 (1963).

²⁸) B. L. Barton und G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys. **41**, 1455 (1964).

²⁹) F. A. Neugebauer und S. Bamberger, Chem. Ber. **107**, 2362, und zwar 2372 (1974).

in den Phenylringen. Die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in die Phenylreste sollte mit steigender Phenyl-Substitution (1 → 11 → 31) zunehmen. Wie in den isoelektronischen phenyl-substituierten Methyl-Radikalen wird offenbar auch bei den Amin-Radikalkationen die zunehmende Delokalisierung des ungepaarten Elektrons bei steigender Phenyl-Substitution durch eine zunehmende Verdrillung³⁰⁾ der Phenylreste um ihre N-Phenyl-Bindung kompensiert.

In Arylamin-Radikalkationen vom Typ 1, 11 und 31 sollte jede *p*-Substitution, ob Elektronendonator oder Elektronenakzeptor, die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons verstärken¹³⁾. Demzufolge müßte auch $a(N)$, dessen Größe mit der Spindichte am zentralen Stickstoff verbunden ist, durch jeden *p*-Substituenten erniedrigt werden. In Abb. 3 sind die Stickstoff-Kopplungskonstanten der aryl-substituierten Amin-Radikalkationen gegen die entsprechenden Hammettschen σ -Werte aufgetragen. Alle drei Reihen zeigen nahezu denselben Verlauf. Der Einfluß der *p*-Substitution auf $a(N)$ ist verhältnismäßig gering und besonders klein bei Elektronenakzeptor-Substituenten, die keinen erkennbaren Trend zeigen. Elektronendonator-Substituenten dagegen verstärken etwas die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in die Arylreste im Sinne einer Stabilisierung der positiven Ladung.

Nach den vorhandenen Absorptionsdaten verschieben sowohl elektronenanziehende als auch elektronenspendende *p*-Substituenten die erste Absorptionsbande der Diarylamin- und der Triarylamin-Radikalkationen zu größeren Wellenlängen. Diese bathochrome Verschiebung der ersten Bande ist offenbar eine Folge der Vergrößerung des π -Elektronensystems durch die Substitution, die zu einer Verringerung des Termabstandes zwischen Grund- und erstem Anregungszustand führt.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die ESR-Spektren wurden mit dem Varian-Gerät V-4500 (AEG-Kernresonanz-Magnetfeldmesser) aufgenommen. Die ESR-Kopplungskonstanten der untersuchten Radikale sind durch Magnetfeldmessung der wichtigsten Linien korrigiert. Die *g*-Faktoren wurden über $g = 714.47 \nu/H$ (ν = Klystronfrequenz [GHz], H = Magnetfeldstärke [G]) ermittelt.

Das Methylenchlorid reinigten wir über eine Säule mit aktivem saurem Al_2O_3 (Woelm). Die verwendete Trifluoressigsäure wurde nach Zusatz von 1% Trifluoressigsäureanhydrid über eine Kolonne destilliert und wieder eingesetzt. Die Ausgangsamine waren zum großen Teil käuflich, der Rest wurde nach Literaturangaben hergestellt (vgl. l. c.²⁹⁾).

ESR-Proben: Viele der hier untersuchten Amin-Radikalkationen sind in Trifluoressigsäure über mehrere Stunden stabil und wurden durch vorsichtigen Zusatz von wenig verdünnter Lösung von Bleitetraacetat in Trifluoressigsäure zur Lösung desamins in Trifluoressigsäure hergestellt. Bei den Durchfluß-Versuchen setzten wir ca. $1-5 \cdot 10^{-2}$ M Lösungen der Amine in Trifluoressig-

³⁰⁾ In Triarylaminen sind die Arylreste am flach pyramidalen Stickstoff propellerartig ($\varphi \approx 20-50^\circ$) angeordnet. G. R. Freeman, H. A. Levy und G. M. Brown, *Acta Crystallogr.* **25**, Suppl. 145 (1969); Y. Sasaki, K. Kimura und M. Kubo, *J. Chem. Phys.* **31**, 477 (1959); C. W. N. Cumper und A. P. Thurston, *J. Chem. Soc.* **B** 1971, 422; D. Hellwinkel, M. Melan und C. R. Degel, *Tetrahedron* **29**, 1895 (1973).

säure (die Konzentration wird weitgehend durch die Löslichkeit des Amins bestimmt) und ca. $1.5 - 8 \cdot 10^{-3}$ M Lösungen von Bleitetraacetat in Trifluoressigsäure ein, bzw. 0.1–0.2 M Amin in Methylenchlorid und 0.02–0.03 M Bleitetraacetat in Methylenchlorid/Trifluoressigsäure (9:1). Die Lösungen und die Durchfluß-Apparatur wurden ca. 10 min mit N_2 durchspült.

Bis(2,6-dimethoxyphenyl)amin: 600 mg Bis(2,6-dimethoxyphenyl)nitroxid³¹⁾ in 50 ml Dioxan wurden in Gegenwart von 5 g Raney-Nickel bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme hydriert (1.5 Moläquiv. H_2 , ca. 3 h). Die filtrierte Lösung dampften wir i. Vak. ab und chromatographierten den Rückstand mit Benzol über Al_2O_3 (Brockmann). Der Abdampfrückstand der Aminfraktion ergab aus Methanol 350 mg farblose Kristalle vom Schmp. 120–121 °C.

$C_{16}H_{19}NO_4$ (289.3) Ber. C 66.42 H 6.62 N 4.84 Gef. C 66.43 H 6.83 N 4.77

Bis(4-methoxyphenyl)(4-[D₃]methoxyphenyl)amin wurde wie Tris(4-methoxyphenyl)amin³²⁾ aus Bis(4-methoxyphenyl)amin und 1-Jod-4-[D₃]methoxybenzol hergestellt: Schmp. 94–96 °C.

MS: $m/e = 338$ (100%, M^+), 337 (0.3), 323 (35); Deuterierungsgrad nach Vergleich mit Tris(4-methoxyphenyl)amin $\approx 99\%$ [D₃]Amin.

Tris(4-äthoxycarbonylphenyl)amin: 15 g Bis(4-äthoxycarbonylphenyl)amin³³⁾, 14 g 4-Jodbenzoesäure-äthylester, 6 g K_2CO_3 und 2 g Kupferpulver wurden 12 h unter Rühren auf ca. 220 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung in Dioxan aufgenommen, filtriert und das Filtrat i. Vak. abgedampft. Der Rückstand lieferte aus Dioxan/Äthanol 13 g farblose Nadeln vom Schmp. 172–173 °C.

$C_{27}H_{27}NO_6$ (461.5) Ber. C 70.27 H 5.90 N 3.04 Gef. C 70.22 H 5.69 N 3.30

³¹⁾ A. K. Hoffmann, A. M. Feldman und E. Gelblum, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 646 (1964).

³²⁾ R. I. Walter, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 5999 (1955).

³³⁾ A. I. Kizber und V. A. Puchkov, Zh. Obshch. Khim. **27**, 2208 (1957) [C. A. **52**, 6231f (1958)].