

Radikationen, 61 [1, 2]

Dialkylamino-substituierte Acetylene und Allene: Ionisation, Oxidation und AlCl₃-katalysierte Wasserstoffübertragung

Radical Ions, 61 [1, 2]

Dialkylamino-substituted Acetylenes and Allenes:

Ionisation, Oxidation and AlCl₃-Catalyzed Hydrogen Transfer

Hans Bock^{a,*}, Wolfgang Kaim^a, Mitsuo Kira^a, Louis René^b und Heinz-Günther Viehe^{b,*}

Chemische Institute der Universitäten Frankfurt/Main^a und Louvain^b,

D-6000 Frankfurt/Main 50, Niederurseler Hang, FRG,

B-1348 Louvain-la-Neuve, Place L. Pasteur, Belgien

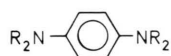
Z. Naturforsch. **39b**, 763–770 (1984); eingegangen am 28. November 1983

Dialkylamino Substituted π Systems, Radical Cations, ESR Spectra, PE Spectra

The photoelectron (PE) spectra of bis(dialkylamino) acetylenes $R_2N-C\equiv C-NR_2$ and of tetrakis(dialkylamino) allenes $(R_2N)_2C=C=C(NR_2)_2$ with $R = CH_3, C_2H_5$ exhibit characteristic ionization patterns which are assigned to π radical cation states of the two molecular halves twisted against each other. The low first ionization potentials between 7.0 eV and 7.7 eV stimulated attempts to oxidize using AlCl₃ in H₂CCl₂ or D₂CCl₂. The hyperfine structured ESR spectra observed can be unequivocally assigned to the ethylene radical cations $R_2N-HC=CH-NR_2^{\oplus}$ which are formed from the obviously non-persistent species $R_2N-C\equiv C-NR_2^{\oplus}$ via a hydrogen transfer. During the oxidation of the dialkylamino-substituted allenes no paramagnetic intermediates could be detected, presumably due to a rapid dimerisation of the allene radical cation $(R_2N)_2C=C=C(NR_2)_2^{\oplus}$.

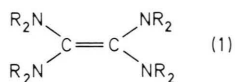
Ausgangspunkt

Dialkylamino-Substitution erniedrigt die ersten Ionisierungsenergien von π -Systemen in der Regel beträchtlich, z. B.



$$IE_1 \quad 6.75 \text{ eV [3]}$$

$$IE_1 (\text{Benzol}) \quad 9.25 \text{ eV [4]}$$



$$5.95 \text{ eV [4]}$$

$$(\text{C}\equiv\text{C}) \quad 10.52 \text{ eV [4]}$$

Dialkylamino-substituierte π -Systeme wie (1) können daher auch in Lösung zu meist persistenten [5] – in anderem Zusammenhang als „captodativ stabilisiert“ bezeichneten [2] – Radikalkationen oxidiert werden, so die Prototypen (1) zu Wursters Blau [6] oder Tetrakis(dimethylamino)ethylen-Radikalkationen [7]. Zahlreiche weitere Dialkylamino-Derivate

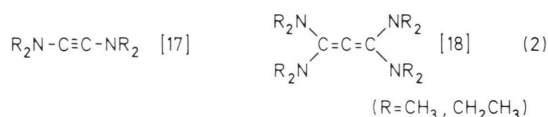
[7–11], welche sich vom zweifach substituierten Ethylen $R_2N-HC=CH-NR_2$ [7, 8] bis zu den isoelektrischen Tetrazenen $R_2N-N=N-NR_2$ [7, 9, 10] erstrecken, lassen sich durch Einelektronen-Entzug in ihre Radikal-Kationen überführen.

Aus diesen Befunden folgen als Fragen, ob Dialkylamino-Substitution allgemein die Oxidierbarkeit von π -Systemen ermöglicht, und ob auf diesem Weg insbesondere die noch unbekanntenen Radikalkationen von Acetylenen und Allenen zugänglich sind. Redoxreaktionen dieser beiden Verbindungsklassen wurden bislang nur in Ausnahmefällen bekannt: so gelang die Reduktion konjugierter Acetylene zu $H_5C_6-C\equiv C-C_6H_5^{\ominus}$ [11] oder Cyclotrienin-Radikalanion [12]. Trimethylsilyl-Derivate $(R_3Si)_3C-C\equiv C-C(SiR_3)_3$ oder $R_3Si-C\equiv C-C\equiv C-SiR_3$ lagern sich bei Reduktion [13] zu $(R_3Si)_2C=C=C=C(SiR_3)_2^{\ominus}$ [14] und bei Oxidation mit AlCl₃/CH₂Cl₂ zu $(R_3Si)_2C=C=C=C(SiR_3)_2^{\oplus}$ [14] um.

Im folgenden wird ausgehend von Untersuchungen, nach denen Verbindungen mit ersten Ionisierungsenergien unter 8 eV [15] durch AlCl₃ in H₂CCl₂ als selektivem Agens [1, 3, 10, 14–16] oxidierbar

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Bock.
0340–5087/84/0600–0763/\$ 01.00/0

sein sollten, über die Helium(I)-Photoelektronenspektren der Verbindungen



sowie über die ESR-Spektren der bei Oxidation in Lösung entstehenden Radikalkationen berichtet.

A. PE-Spektren von Bis(dialkylamino)acetylenen und Tetrakis(dialkylamino)allen

Die He(I)-PE-Spektren je einer dimethyl- und einer diethylamino-substituierten Titelverbindung werden in Abb. 1 vorgeführt, die vertikalen Ionisierungsenergien erkennbarer Banden sind in Tab. I zusammengestellt.

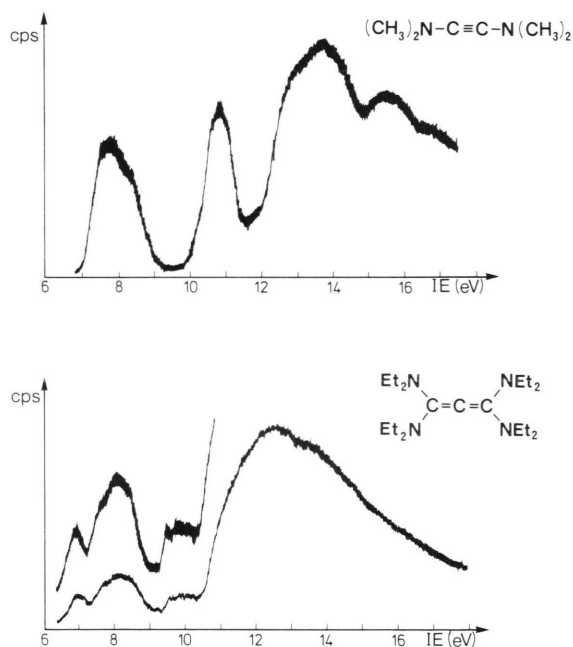


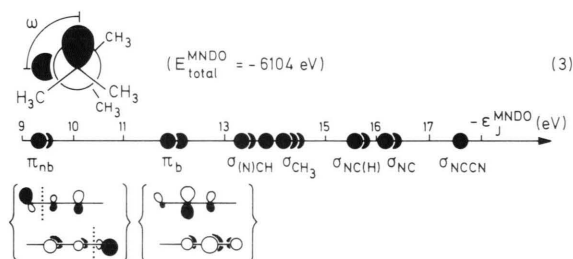
Abb. 1. He(I)-PE-Spektren bis 18 eV von Bis(dimethylamino)acetylen und von Tetrakis(diethylamino)allen.

M	R	1	2	3	4	5	6
R ₂ N-C≡C-NR ₂	CH ₃	7.7	(8.2)	10.85	(13.7)	(15.6)	
	C ₂ H ₅	7.2	(7.7)	10.2	(12.8)	(14.8)	
(R ₂ N) ₂ C=C(NR ₂) ₂	CH ₃	7.1	(7.3)	8.0	(9.7)	10.1	(10.7)
	C ₂ H ₅	7.0	(7.6)	8.1	(9.6)	(9.9)	(10.1)

In den PE-Spektren größerer Moleküle überlappen – insbesondere im Bereich der σ -Ionisierungen oberhalb von etwa 11 eV – zahlreiche Banden, und Zuordnungen der Radikalkationzustands-Sequenzen sind daher aus diesen und weiteren Gründen [20] nur angenähert möglich. Mit diesem Vorbehalt sollen die abgebildeten PE-Spektren (Abb. 1 und Tab. I) wie folgt erläutert werden:

Bis(dimethylamino)acetylen

Die Verbindung C₆H₁₂N₂ enthält 46 Valenzelektronen und sollte nach einer nützlichen Faustregel für p_{Element}⁻ und 1s_H-Ionisierungen [21] im He(I)-Meßbereich etwa 15 PE-Ionisierungsbanden aufweisen. Unter Annahme einer C₂-Konformation mit einem Diederwinkel $\omega=90^\circ$ zwischen den Stickstoff-Elektronenpaaren sagt eine MNDO-Rechnung nach Koopmans Theorem [21] $-\epsilon_j^{\text{MNDO}} = IE_n^v$ folgende M⁺-Zustandsreihenfolge bis etwa 18 eV voraus:



Vergleich der Voraussage (3) mit dem PE-Spektrum (Abb. 1) bestätigt zunächst die angenommene Konformation: Bei *trans*-Anordnung der N-Elektronenpaare (C_{2h}; E_{total}^{MNDO} = -6092 eV) würden im niederenergetischen PES-Bereich für die 4 Zentren/6 Elektronen- π -Komponente N=C=C=N 3 aufgesplante Ionisierungen sowie eine weitere für die hierzu senkrechte π -Komponente C=C erwartet. Wie im Falle der Di(thioalkyl)-acetylene R-S-C≡C-S-R [22] erlaubt die Koopmans Korrelation, $IE_n = -\epsilon_j^{\text{MNDO}}$, somit zweifelsfrei, den Gasphasenstruktur-Typ der Derivate R₂N-C≡C-NR₂ festzulegen [23]. Die

Tab. I. Vertikale Ionisierungsenergien erkennbarer Banden in den PE-Spektren der untersuchten Dialkylamino-acetylene und -allene (in eV) [19].

(): Überlappende Banden.

Verbreiterung insbesondere der ersten PE-Bande (Abb. 1), in der ein zweiter Peak bei etwa 8,2 eV als Schulter angedeutet ist (Tab. I), legt nahe, daß der Diederwinkel ω zwischen den beiden N-Elektronenpaaren von dem der MNDO-Berechnung (3) zugrundegelegten 90° abweicht; auch das Diethylamino-Derivat zeigt eine verbreiterte erste Bande (Tab. I).

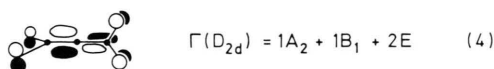
Zahlreiche weitere Details werden an Hand der MNDO-Resultate (3) verständlich: Der breite Bandenhügel mit Maximum bei 13,7 eV (Abb. 1 und Tab. I) sollte sich aus etwa 6 Ionisierungen mit überwiegenden σ_{CH} -Anteilen zusammensetzen; der bei 15,6 eV aus 4 Ionisierungen mit weitgehendem σ_{NC} -Charakter (3). Für die beiden ersten Radikalkation-Zustände wird ein dominierender Anteil der Stickstoff-Elektronenpaare in den beiden π_{CCN} -Teilsystemen nahegelegt, für die beiden folgenden überwiegende C=C-Anteile (3): Vergleich mit den ersten Ionisierungsenergien von $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ($\text{IE}_1 = 8,44$ eV [24]), $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$, ($\text{IE}_1 = 8,19$ eV [24]) und $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ ($\text{IE}_1 = 9,59$ eV [25]) stützt eine solche Zuordnung und erläutert zugleich den stärkeren Substituenten-Effekt von Diethylamino-Gruppen (Tab. I). Insgesamt wird deutlich, auf welche Weise die π -Konjugation mit den beiden R_2N -Substituenten die erste Ionisierungsenergie von Bis(dialkylamino)acetylenen relativ zu der des Kohlenwasserstoffes $\text{HC}\equiv\text{CH}$ ($\text{IE}_1 = 11,40$ eV [25]) um 3,7 eV oder 4,2 eV erniedrigt (vgl. (1)).

Tetrakis(diethylamino)allen

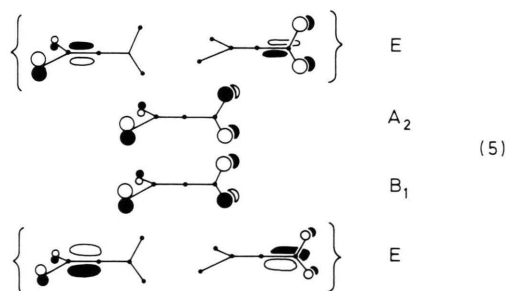
Die Zahl der Valenzelektronen steigt für die Verbindung $\text{C}_{19}\text{H}_{40}\text{N}_4$ auf 136 an; im He(I)-Meßbereich werden nach der für $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ mit Erfolg angewandten ($p_{\text{Element}} + 1s_{\text{H}}$)-Ionisierungs-Abzählregel [21] 45 (!) PE-Banden erwartet. Da relativ zu H_3C - für $\text{H}_3\text{C}-\text{H}_2\text{C}$ -Gruppen die Wirkungsradienkonturen von ~ 200 pm auf ~ 670 pm ansteigen [26], lassen sich für die sterisch vermutlich überfüllte Titelverbindung unbekannter Struktur auch keine offensichtlichen Annahmen über die Diederwinkel zwischen Stickstoff-Elektronenpaaren und π_{CC} -Teilsystemen treffen. Zu einer qualitativen Zuordnung des nur im niederenergetischen Bereich erkennbare Banden aufweisenden PE-Spektrums (Abb. 1) sollen hier 2 Wege beschritten werden: die Diskussion eines LCBO-MO-Modells für optimale ($2\pi + 4n_{\text{N}}$)-Wechselwirkungen in einem C_3N_4 -Skelett von D_{2d} -Symmetrie sowie ein π -Radikalkationzustands-Vergleich

zwischen den Methyl-Derivaten $((\text{H}_3\text{C})_2\text{N})_2\text{C}=\text{CH}_2$ [27] und $((\text{H}_3\text{C})_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$.

Für die 6 „Linear Combinations“ der „Bond Orbitals“ des C_3N_4 -Fragments (4) werden nach Ausreduktion unter D_{2d} -Symmetrie folgende irreduziblen Darstellungen erhalten:



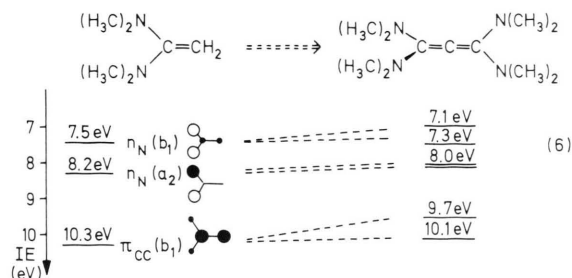
Mit den ersten Ionisierungsenergien für $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ ($\text{IE}_1 = 8,19$ eV [24]) sowie für $(\text{H}_3\text{C})_2\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ($\text{IE}_{1,2} = 8,47$ und $8,96$ eV [28]) läßt sich hieraus als relative Reihenfolge der LCBO-Molekülorbitale ableiten:



Bei einem Diederwinkel $\omega < 90^\circ$ zwischen den beiden π -Teilsystemen ($\text{N}_2\text{C}=\text{C}$) d. h. lokaler D_2 -Konformation – bedingt entweder durch die sterische Wechselwirkung zwischen den 8 Ethyl-Substituenten oder gegebenenfalls auch durch den Jahn/Teller-Effekt in entarteten M^{\ominus} -Zuständen [20, 28, 29] – spalten die irreduziblen Darstellungen E in $\text{B}_2 + \text{B}_3$ auf; bei weiterer Symmetrierniedrigung auf C_2 in $\text{B} + \text{B}$. Das PE-Spektrum (Abb. 1) wäre mit vorstehenden Annahmen qualitativ erläuterbar. Die ersten 4 Ionisierungen (Tab. I) lassen sich damit zwanglos Radikalkation-Zuständen mit Hauptanteilen aus den 4 Aminostickstoff-Elektronenpaaren zuordnen (5): Die Einzelbande bei 7,0 eV und die Schulter bei 7,6 eV könnten den nach $\text{E} \rightarrow \text{B} + \text{B}$ gemischten Ionisierungen der Teil-Systeme $\text{N}_2\text{C}=\text{C}$, die Doppelbande bei 8,1 eV den weitgehenden lokalisierten n_{N} -Ionisierungen entsprechen. Oberhalb 9,6 eV würden dann die M^{\ominus} -Zustände mit überwiegendem π_{CC} -Charakter folgen.

Eine solche Zuordnung der Tetrakis(dialkylamino)allen-PE-Spektren (Abb. 1 und Tab. I) läßt sich

weiterhin durch einen „molecules in molecule“-Vergleich von $((\text{H}_3\text{C})_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$ mit seinem „quasi“-Teilsystem 1,1-Bis(dimethylamino)ethylen $((\text{H}_3\text{C})_2\text{N})_2\text{C}=\text{CH}_2$ stützen: Dessen PE-Spektrum [27] zeigt im Bereich bis 12 eV 3 isolierte Banden, die unter Annahme von C_{2v} -Symmetrie wie folgt zugeordnet werden:



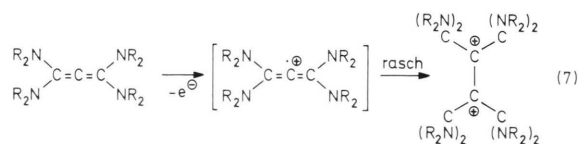
Wie ersichtlich, wird die qualitative Diskussion an Hand des LCBO–MO-Modelles in allen Details bestätigt: Die „verdoppelten“ M^{\oplus} -Zustände $n_{\text{N}}(a_2)$ von $(\text{R}_2\text{N})_2\text{C}=\text{CH}_2$, welche in $(\text{R}_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{NR}_2)_2$ den n_{N} -Elektronenpaaren zugeordnet werden (vgl. (5): $\text{A}_2 + \text{B}_1$), bleiben energiegleich, während die Zustände vom b_1 -Typ mit zunehmendem π_{CC} -Anteil zunehmend aufspalten. Die induktive Anhebung bei Kopplung der beiden $(\text{R}_2\text{N})_2\text{C}=\text{C}$ -Hälften d. h. Ersatz der CH_2 -Wasserstoffe durch eine senkrecht angeordnete $\text{C}=\text{C}$ -Bindung ist gering. Ein gleiches gilt für die Aufspaltung der aus den $n_{\text{N}}(b_1)$ - und den $\pi_{\text{CC}}(b_1)$ -Ionisierungen hervorgehenden Zustandspare von nur $\Delta\text{IE}_{1,2} = 0,2 \text{ eV}$ und $\Delta\text{IE}_{5,6} = 0,4 \text{ eV}$ (Tab. I), welche im Bereich der bei Allenen beobachteten [28, 29] liegt: Für $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2^{\oplus}$ wird ein Minimum bei $\omega = 52^\circ$ berechnet [29].

Die vorstehenden Vorschläge zur Zuordnung der PE-Spektren von Bis(dialkylamino)acetylenen und Tetrakis(dialkylamino)allenen im niederenergetischen Bereich liefern zugleich die plausible Erklärung dafür, warum Dialkylamino-Substitution von π -Systemen zu drastisch erniedrigten 1. Ionisierungsenergien führt. Im Orbital-Bild wird je nach lokaler Symmetrie die Stickstoffelektronenpaar-Komponente durch antibindende Zermischung des π_{CC} -Anteils weiter angehoben. Im Rahmen einer M^{\oplus} -Zustandsbeschreibung wird der Grundzustand des bei vertikalem Elektronenausstoß hinterbleibenden Radikalkations stabilisiert [30]. Da alle vier untersuchten Moleküle erste Ionisierungen unterhalb 8 eV aufwei-

sen (Tab. I), lag es nahe, auch eine Oxidation in Lösung mit dem bewährten und selektiven Agens $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ [3, 10, 14, 15, 16, 24, 31] zu versuchen.

B. Oxidationsversuche in Lösung und ESR-Spektren der Radikalkationen

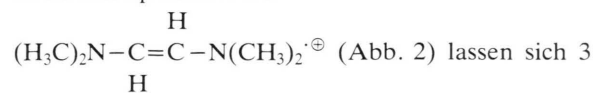
Die niedrigen ersten Ionisierungsenergien der dialkylamino-substituierten Acetylene und Allene (Tab. I) legen nahe, ihre offenbar stabilisierten Radikalkationen auch in Lösung zu erzeugen. Umsetzung mit dem selektiven Oxidationsmittel $\text{AlCl}_3/\text{H}_2\text{CCl}_2$ im Temperaturbereich 180 K–300 K liefert bei den Acetylen-Derivaten $\text{R}_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{NR}_2$ linienreiche ESR-Spektren (Abb. 2 und 3). Bei den Allenen lassen sich keine Radikalkationen nachweisen; offenbar verläuft die 2,2-Dimerisation zum entsprechenden Dikation [32]



die auch für 1,1-Bis(dialkylamino)ethylene literaturbekannt [33] ist, sehr rasch.

Vergleich der ESR-Kopplungskonstanten mit Literaturwerten für *trans*-Bis(dialkylamino)ethylen-Radikalkationen [8] belegt eindeutig, daß die $\text{AlCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Oxidation der dialkylamino-substituierten Acetylene nicht die gewünschten Acetylen-Radikalkationen, sondern die der entsprechenden Ethylen-Derivate liefert. Wegen abweichender Zuordnung sei das ESR-Spektrum des Bis(dimethylamino)ethylen-Radikalkations erneut diskutiert:

Aus dem trotz seines Linienreichtums voll aufgelösten ESR-Spektrum von



Kopplungskonstanten von 0,813 mT, 0,695 mT und 0,425 mT ablesen. Von diesen kann nur die kleinste sofort dem Triplett der beiden Ethylenprotonen zugeordnet werden; für die beiden anderen bleiben 2 Möglichkeiten:

	I	II [8]
$a_1 = 0,813 \text{ mT}$	6H+2N	12H
$a_2 = 0,695 \text{ mT}$	6H	2N

(8)

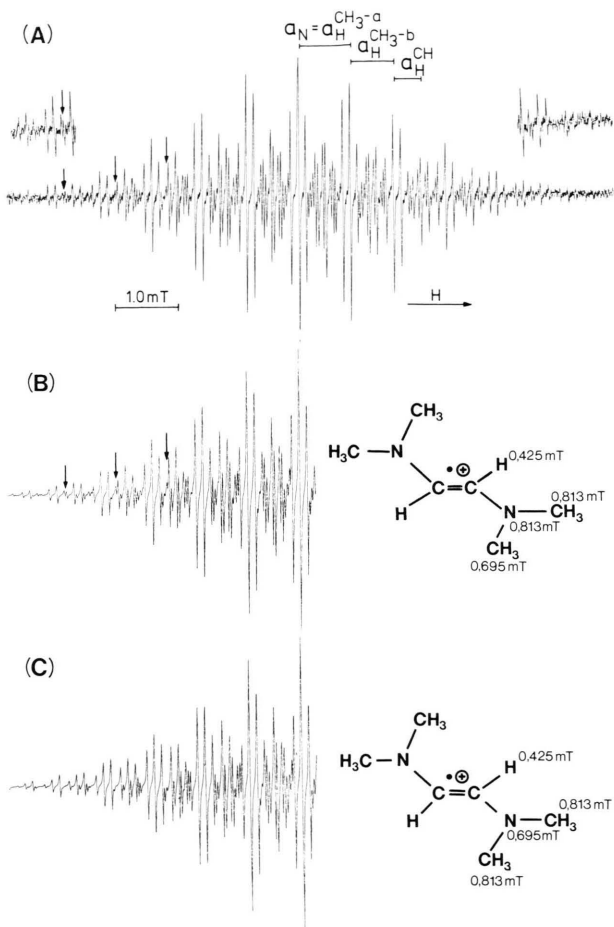


Abb. 2. ESR-Spektren des bei der Oxidation von Bis(dimethylamino)acetylen beobachteten *trans*-Bis(Dimethylamino)ethylen-Radikalkations bei 293 K (A) und seine Simulation mit den angegebenen Sätzen von Kopplungskonstanten (B) und (C). Die Pfeile ↓ weisen auf die nur mit Satz (B) reproduzierbare Feinstruktur hin (s. Text).

Für die von [8] abweichende Zuordnung I, bei der nicht alle 4, sondern nur jeweils 2 Methylengruppen als äquivalent angenommen werden, sprechen folgende Argumente:

1. Perfekte Simulation läßt sich nur mit Satz I erreichen (vgl. Abb. 2 (B)): die kleinere Kopplungs-

M^{\oplus}	R	a_N	a_H^{CH}	$a_H^{CH_a}$ (außen)	(innen)
	H	{ 0,813 (0,833)	0,425 (-0,394)	0,813 (0,716)	0,695 (0,664)
	CH ₃	0,800	0,400	0,530	0,400

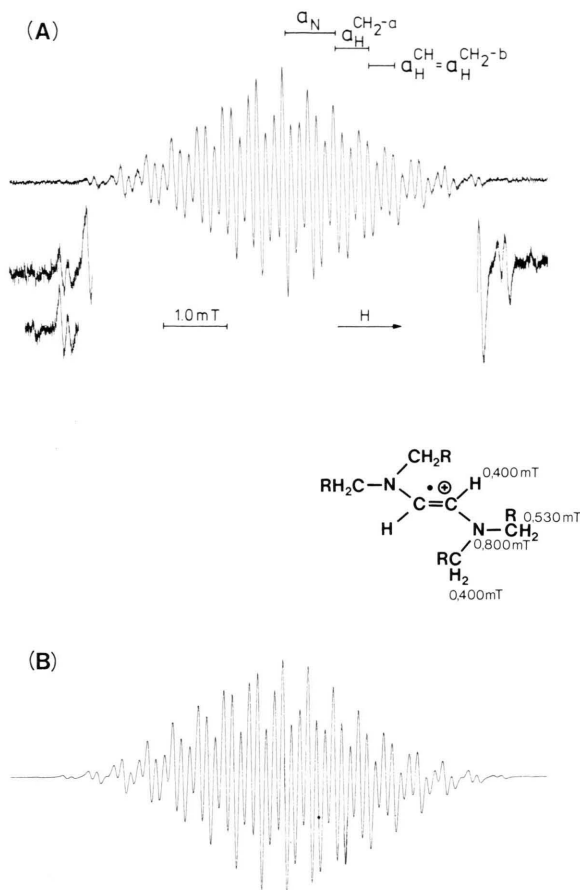


Abb. 3. ESR-Spektrum des bei der Oxidation von Bis(diethylamino)acetylen beobachteten *trans*-Bis(diethylamino)ethylen-Radikalkations bei 293 K (A) und seine Simulation mit dem angegebenen Kopplungskonstanten-Satz (B).

konstante gehört somit nicht zu einem Quintett, sondern zu einem Septett.

2. Nach INDO open shell berechnete Kopplungskonstanten (Tab. II) stimmen mit den experimentellen Werten vorzüglich überein. Aus diesem Grunde wird die kleinere Kopplung den „äußeren“ Protonen

Tab. II. ESR-Kopplungskonstanten a_x (mT) der *trans*-Bis(dialkylamino)ethylen-Radikalkationen und (in Klammern) berechnete Werte a_x^{INDO} (mT).

$a_{\text{H}}^{\text{CH}_3}$ (außen) zugeordnet (vgl. Abb. 2 (B)); die größere $a_{\text{H}}^{\text{CH}_3}$ (innen) ist dann mit der Stickstoff-Kopplung a_{N} zufällig entartet.

3. Die Zuordnung nach Satz I (8) mit nichtäquivalenten Methylgruppen ist in Einklang mit der des Tetrakis(dimethylamino)ethylen-Radikalkations [7] sowie auch des Tieftemperatur-Spektrums des *trans*-Bis(dimethylamino)ethylen-Derivates [8].

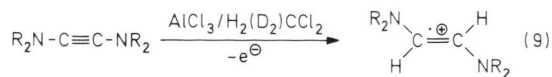
4. Die Zuordnung nach Satz I (8) ist mit der für das Diethylamino-Derivat durch Spektrensimulation getroffenen identisch (Abb. 3 (B), vgl. [8]).

5. Eine Annahme zusätzlicher Temperaturabhängigkeit der Kopplungen [8] erübrigt sich. Auch der „ungewöhnliche Isotopeneffekt“ in

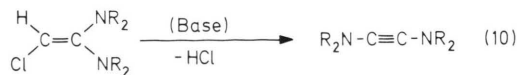
H
(D₃C)₂N-C=C-N(CD₃)₂[•] [8] wird zur Interpretation nicht mehr benötigt: Mit dem üblichen Verhältnis $\gamma_{\text{H}}:\gamma_{\text{D}} = 6,51$ resultieren die beobachteten D-Kopplungskonstanten 0,125 mT und 0,107 mT [8].

Aus der so gestützten Zuordnung I (8) folgt, daß die beiden Methylgruppen der (H₃C)₂N-Substituenten nicht äquivalent sind, sondern sich innerhalb der ESR-Zeitskala von etwa 10⁻⁶ s in verschiedenen Positionen befinden: Die Rotation um die =C-N-Achse ist demnach auch bei Zimmertemperatur noch langsam! Ein analoges Verhalten ist bereits von den Radikalkationen (R₂N)₂C=C(NR₂)₂[•] [7] oder R₂N-N[•]=N-NR₂ [7, 9, 10] bekannt.

Für die intramolekulare Wasserstoff-Übertragung bei der AlCl₃/H₂CCl₂-Oxidation von Bis(dialkylamino)-acetylenen lassen sich mehrere Möglichkeiten diskutieren. Ausgangspunkt ist dabei, daß die ESR-Signale der entsprechenden Ethylen-Radikalkationen sofort nach Zusammengabe der Reaktionspartner auftreten:

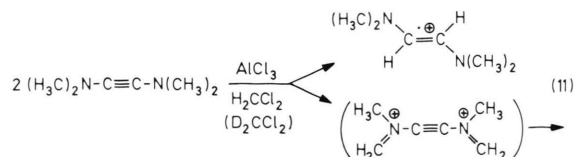


Da die Acetylen-Derivate nach [18] durch HCl-Abspaltung



gewonnen werden und ihre Reinheit überprüft wurde (vgl. Exp. Teil), erscheint uns eine Verunreinigung der Ausgangsverbindungen durch 1,2-Bis(dialkylamino)ethylen wenig wahrscheinlich.

Die Beteiligung des Lösungsmittels H₂CCl₂ läßt sich durch Umsetzung (9) in D₂CCl₂ ausschließen: selbst bei Zimmertemperatur wird nach Zugabe von AlCl₃ kein H/D-Austausch beobachtet. Als weitere Möglichkeit ist daher ein Wasserstoff-Übergang zwischen 2 Bis(dialkylamino)acetylen-Molekülen zu diskutieren:



Für diesen Vorschlag einer unmittelbaren Bildung der außerordentlich stabilen Bis(dialkylamino)ethylen-Radikalkationen läßt sich anführen, daß es keine ESR-spektroskopischen Anhaltspunkte für das intermediäre Auftreten von R₂N-C≡C-NR₂[•] gibt: Auch bei der versuchten Oxidation mit TCNE oder Chloranil werden nur die ESR-Spektren der Radikalanionen TCNE^{•-} oder C₆Cl₄O₂^{•-} beobachtet. Die vorgeschlagene Wasserstoff-Übertragung (11) erscheint auch deshalb plausibel, weil hierfür bei Radikalen nur geringe Aktivierungsenergien aufzubringen sind und weil Dialkylaminogruppen allgemein leicht dehydrierbar sind. Ob jedoch bei einer Redox-Reaktion vom Typ (11) zuerst Oxidation und dann Hydrierung erfolgt oder umgekehrt, läßt sich anhand der hier vorgestellten Meßergebnisse nicht entscheiden.

Die eingangs gestellte Frage nach existenzfähigen Radikalanionen von Acetylenen und Allenen bleibt somit unbeantwortet: offenbar sind nicht alle Species M^{•+} und M^{•-} mit dialkylamino-substituiertem π-System persistent genug für einen ESR-spektroskopischen Nachweis in Lösung. Im Falle der Acetylene ließe sich zusätzlich anführen, daß PE-spektroskopisch „vertikal“ eine Verdrehung der Molekülhälften gegeneinander ermittelt wird und eine optimale Spindelokalisierung erst durch „adiabatische“ Einbnung während der Oxidation zum Radikalkation ermöglicht würde.

Experimenteller Teil

Die Herstellung der Bis(dialkylamino)acetylene [17] und Tetrakis(dialkylamino)allene [18] ist literaturbekannt. Die Verbindungen wurden unmittelbar vor den ESR-Untersuchungen destilliert und ihre Reinheit durch NMR- und PES-Spektren überprüft;

eine Verunreinigung durch Bis(dialkylamino)ethylen konnte nicht nachgewiesen werden.

PE-Spektren wurden mit einem Perkin Elmer PS 16 mit heizbarem Einlaß registriert; die Eichung erfolgte mit Xenon ($^2P_{3/2}$: 12,13 eV) und Argon ($^2P_{3/2}$: 15,76 eV).

AlCl₃-Oxidationsverfahren: In der ESR-Küvette werden unter Stickstoff 0,1 g der Aminoverbindung in 0,2 ml trockenem Methylenchlorid gelöst, auf -90°C abgekühlt und etwa 2 mg AlCl₃ hinzugefügt. Nach kurzem Schütteln wird die Küvette in den vorgekühlten Meßbereich des ESR-Spektrometers gebracht, worauf – im Falle der Acetylderivate – sofort das Spektrum des entsprechenden Ethylen-Radikalkations beobachtet wird.

ESR-Spektren wurden mit einem Spektrometer

Varian E 9 mit Tieftemperaturausrüstung E 257 aufgenommen; die Eichung erfolgte mit Perylen-Radikalanion [34]. Hochoaufgelöste Spektren (Abb. 2) ließen sich durch Herabsetzen der Radikalkonzentration erhalten; bei Ausführung des Experiments in D₂CCl₂ (99% D) wird keine Änderung des ESR-Spektrums festgestellt.

Die ESR-Computer-Simulationen (Programm ES-PLOT [31]) und die *INDO-Berechnungen* [35] wurden auf der UNIVAC 1108 des Hochschulrechenzentrums Frankfurt durchgeführt.

Die Untersuchungen wurden vom Fonds der Chemischen Industrie und dem Land Hessen gefördert. M. Kira dankt für ein Humboldt-Stipendium; W. Kaim für ein Liebig-Stipendium.

- [1] 60. Mitteilung: H. Bock, R. Dammel und B. Roth, „Molecular State Fingerprints and Semiempirical Hypersurface Calculations“ in ACS Symposium Series, Vol. 232 (Ed. A. H. Cowley), American Chemical Society, Washington D. C. 1983.
- [2] Vgl. hierzu auch die Zusammenfassung über captodative Substituenten-Effekte, H. G. Viehe, R. Merényi, L. Stella und Z. Janousek, *Angew. Chem.* **91**, 982 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18**, 917 (1979).
- [3] W. Kaim und H. Bock, *Chem. Ber.* **111**, 3843 (1978); vgl. auch *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6504 (1978).
- [4] B. Cetinkaya, G. H. King, S. S. Krishnamurthy, M. F. Lappert und J. B. Pedley, *Chem. Commun.* **1971**, 1370; vgl. auch H. Bock und B. G. Ramsey, *Angew. Chem.* **85**, 773 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12**, 734 (1973) und zit. Lit.
- [5] D. Griller und K. U. Ingold, *Acc. Chem. Res.* **9**, 13 (1976).
- [6] Vgl. die Zusammenfassung, in K. Scheffler und H. B. Stegmann: *Elektronenspinresonanz*, Springer, Berlin–Heidelberg–New York 1970, S. 476ff. und zitierte Lit. Die Erstpublikation lautet: C. Wurster und R. Sendtner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **12**, 1803 (1879).
- [7] Vgl. die Zusammenfassung von S. F. Nelsen, in J. K. Kochi: *Free Radicals*, Vol. 2, J. Wiley & Sons, New York 1973, p. 578 und zit. Lit. Das Radikalkation von Tetrakis(dimethylamino)ethylen haben K. Kuwata und D. H. Geske, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2101 (1964), ESR-spektroskopisch untersucht.
- [8] B. C. Gilbert, R. H. Schlossel und W. M. Gulick (Jr.), *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 2974 (1970).
- [9] W. M. Tolles, D. W. Moore und W. E. Thun, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3476 (1966).
- [10] H. Bock, W. Kaim, N. Wiberg und G. Ziegler, *Chem. Ber.* **111**, 3150 (1978).
- [11] C. S. Johnson (Jr.) und R. Chang, *J. Chem. Phys.* **43**, 3183 (1965).
- [12] G. R. Stevenson, M. Colón, J. G. Concepción und A. M. Block, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 2283 (1974).
- [13] A. G. Evans, J. C. Evans und C. Bevan, *J. Chem. Soc. Perkin II* **1973**, 1220.
- [14] W. Kaim und H. Bock, *J. Organomet. Chem.* **164**, 281 (1979).
- [15] Vgl. z.B. H. Bock und W. Kaim, *Tetrahedron. Lett.* **1977**, 2343 oder (mit H. E. Rohwer), *J. Organomet. Chem.* **135**, C 14 (1977).
- [16] Vgl. z.B. H. Bock, W. Kaim, H. Nöth und A. Semkow, *Angew. Chem.* **90**, 308 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17**, 286 (1978) oder H. Bock und W. Kaim, *Chem. Ber.* **111**, 3552 (1978) sowie zit. Lit.
- [17] S. Y. Delavarenne und H. G. Viehe, *Chem. Ber.* **103**, 1209 (1970) sowie L. Réne, Z. Janousek und H. G. Viehe, *Synthesis* **1982**, 645.
- [18] H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Gompper und D. Lach, *Angew. Chem.* **85**, 581 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12**, 566 (1973).
- [19] Bis(dimethylamino)acetylen und Tetrakis(dimethylamino)allen wurden unabhängig von J. Kroner PE-spektroskopisch untersucht (vgl. Habilitationsschrift J. Kroner, Universität München 1976) und übereinstimmende Spektren erhalten.
- [20] Vgl. z.B. H. Köppel, L. S. Cederbaum, W. Dorncke und S. S. Shaik, *Angew. Chem.* **95**, 221 (1983); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22**, 210 (1983) und Lit. zit.
- [21] Vgl. z.B. E. Heilbronner, Some Aspects of UPS, in R. Daudel und B. Pullmann (eds.): *The World of Quantum Chemistry*, D. Reidel, Publ. Co, Dordrecht 1974, S. 211 ff. und Lit. Zit., oder H. Bock und B. G. Ramsey, *Angew. Chem.* **85**, 773 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12**, 734 (1973) sowie Lit. zit.
- [22] H. Bock, W. Ried und U. Stein, *Chem. Ber.* **114**, 673 (1981).
- [23] Vgl. auch die Zusammenfassung von H. Bock und B. Solouki, *Angew. Chem.* **93**, 425 (1981); *Angew. Chem.* **20**, 427 (1983).
- [24] Vgl. hierzu die Zusammenstellung in H. Bock, W. Kaim, M. Kira, H. Osawa und H. Sakurai, *J. Organomet. Chem.* **164**, 295 (1979) sowie Lit. zit.
- [25] W. Enßlin, H. Bock und G. Becker, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 2757 (1974) und Lit. zit.; vgl. auch F. Brogli, E. Heilbronner, V. Hornung und E. Kloster-Jensen, *Helv. Chim. Acta* **56**, 2171 (1973) sowie G. Bieri, F. Burger, E. Heilbronner und J. P. Maier, *Helv. Chim. Acta* **60**, 2213 (1977).

- [26] Vgl. W. A. H. Herrmann, G. W. Kriechbaum, R. Dammel, H. Bock, M. L. Ziegler und H. Pfisterer, *J. Organomet. Chem.* **254**, 219 (1983).
- [27] H. Bock, G. Wagner, K. Wittel, J. Sauer und D. Seebach, *Chem. Ber.* **107**, 1869 (1974).
- [28] F. Brogli, J. K. Crandall, E. Heilbronner, E. Kloster-Jensen und S. A. Sojka, *J. Electr. Spectry Rel. Phen.* **2**, 455 (1973).
- [29] E. Haselbach, *Chem. Phys. Lett.* **7**, 428 (1970).
- [30] Vgl. z. B. H. Bock, *Angew. Chem.* **89**, 631 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16**, 613 (1977) und Literatur.
- [31] Vgl. auch H. Bock und W. Kaim, *Acc. Chem. Res.* **15**, 9 (1982).
- [32] R. Gompper, J. Schelble und C. S. Schneider, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3897.
- [33] H. Weingarten und G. S. Wager, *J. Org. Chem.* **35**, 1750 (1970); J. M. Fritsch, H. Weingarten und G. D. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 4038 (1970).
- [34] J. R. Bolton, *J. Phys. Chem.* **71**, 3702 (1967).
- [35] J. A. Pople, D. L. Beveridge und P. A. Dobosh, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4201 (1968).