

Arbeitsvorschrift:

Zur Lösung von 11.61 g (3 mmol) (1) in 250 ml Diäthyläther werden 2.98 g (2 mmol) CH_3SiCl_3 in 50 ml Äther unter Rühren zugegeben. Nach 3 h Erhitzen unter Rückfluß zieht man das Lösungsmittel sowie $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ ab und sublimiert den Rückstand. Ausbeute an (2) 1.1 g (44%) gelbe, transparente Blättchen.

Eingegangen am 23. November 1973 [Z 971]

[1] O. J. Scherer u. R. Wies, Angew. Chem. 83, 882 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 812 (1971); H. W. Roesky u. H. Wiezer, Chem. Ztg. Chem. App., im Druck.

[2] H. W. Roesky u. H. Wiezer, Angew. Chem. 85, 722 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 674 (1973).

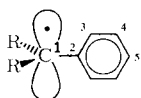
[3] Wir danken Herrn Dr. D. Böhler, Universität Göttingen, für die Aufnahme des Spektrums.

ESR-Spektrum eines um 90° verdrehten Benzyl-Radikals^[1]

Von Kurt Schreiner und Armin Berndt^[*]

Wie das *ebene* Benzyl-Radikal ein Lehrbeispiel für π - π -Delokalisierung oder Konjugation ist, so repräsentiert das um 90° verdrehte Benzyl-Radikal (1a) einen Prototyp für π - σ -Delokalisierung oder Hyperkonjugation, deren Bedeutung für die Chemie in jüngster Zeit zunehmend erkannt wird^[2].

Nach INDO-Rechnungen^[3, 4] sind für (1a) ESR-Kopplungskonstanten erheblicher Größe für die *ortho*-C-Atome (17.05 G), *ortho*-H-Atome (1.97 G) und *meta*-H-Atome (2.78 G) zu erwarten, die praktisch ausschließlich auf π - σ -Delokalisierung beruhen, da die winzigen π -Spindichten an den Ring-C-Atomen über Spinpolarisation nur zu Kopplungskonstanten von 0.5, 0.3 und 0.2 G führen würden.



(1a), R = H

(1b), R = C(CH₃)₃

Die experimentelle Prüfung der Ergebnisse der INDO-Rechnungen beschränkte sich bisher auf Modell-Radikale^[4-6] mit relativ kleiner Spindichte am exocyclischen π -Zentrum und Verdrehungswinkeln von nur etwa 60° .

Mit dem 1,1-Di-tert-butylbenzyl-Radikal (1b) konnten wir jetzt erstmals ein um 90° verdrehtes Benzyl-Radikal herstellen: Es entsteht bei der Umsetzung des Oxalsäurediesters^[7] von 1,1-Di-tert-butylbenzylalkohol mit Kalium-Natrium-Legierung in Benzol. Da (1b) unter den Reaktionsbedingungen bei Raumtemperatur mehrere Tage beständig ist, kann es in so hoher Konzentration erzeugt werden, daß neben den Kopplungskonstanten der Protonen auch ^{13}C -Kopplungskonstanten an Proben mit natürlichem Isotopengehalt bestimmbar sind. Diese Kopplungskonstanten beweisen zusammen mit dem g-Faktor 2.0024 die Konstitution sowie die Stereochemie des Radikals (1b).

Dem ESR-Spektrum in Abbildung 1 lassen sich folgende Kopplungskonstanten entnehmen: $a^{\text{H}} = 0.47$ G für 18 äquivalente Protonen (2t-Bu), $a^{\text{H}} = 0.31$ G (1H, also *para*-Proton) sowie $a^{\text{H}} = 0.82$ und $a^{\text{H}} = 0.91$ G für je zwei äquivalente (*ortho*- bzw. *meta*-)Protonen. Aus einem bei höherer Konzentration und Verstärkung aufgenommenem ESR-Spektrum von (1b)

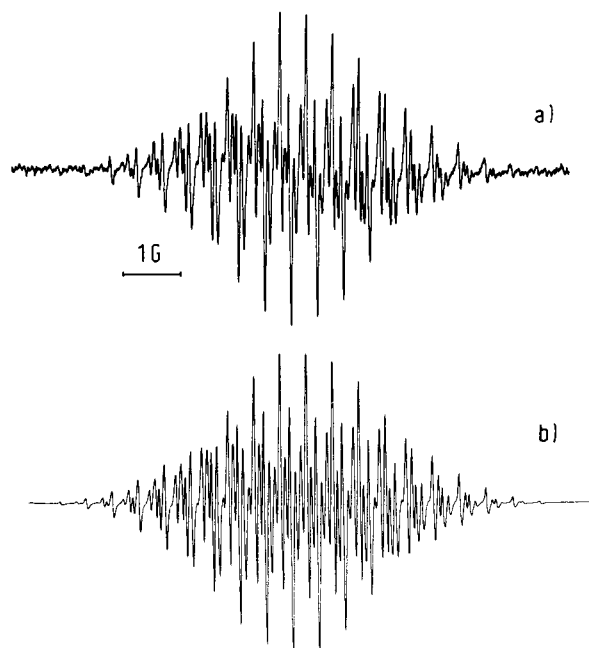


Abb. 1. a) ESR-Spektrum des 1,1-Di-tert-butylbenzyl-Radikals (1b) in Benzol bei 25°C ; b) Computer-Simulation mit den im Text aufgeführten Kopplungskonstanten, Linienbreite 0.03 G.

gehen ^{13}C -Kopplungskonstanten von 45 (1C), 18.2 (2C) und 11.7 G (7C) hervor. Die größte dieser Konstanten ordnen wir C¹ zu, da sie ausgezeichnet mit $a^{\text{C}} = 45.2$ G^[8] des zentralen C-Atoms des tert.-Butyl-Radikals übereinstimmt. $a^{\text{C}} = 18.2$ G (2C) liegt in der Größenordnung, die aufgrund der bekannten Beziehung $a^{\text{C}} = 19 \cdot \rho_{\text{C}} \cdot \cos^2 \theta$ ^[5] für die *ortho*-C-Atome eines stark verdrehten Benzyl-Radikals zu erwarten ist. Die Zuordnung von $a^{\text{C}} = 11.7$ G zu den sechs C-Atomen der Methylgruppen der tert.-Butyl-Substituenten ergibt sich durch Vergleich mit den ^{13}C -Kopplungskonstanten des 1,1-Di-tert-butylmethyl-Radikals (11.7 G für 6 C^[9]). Die übrige Kopplungskonstante von 11.7 G für ein C-Atom wird C² zugeordnet, da in dieser Position ein Anteil durch Spinpolarisation von ca. 12 G (vgl. $a^{\text{C}} = 12.35$ G für die Methyl-C-Atome des tert.-Butyl-Radikals^[8]) erwartet wird.

Da $a_{\text{C}^1}^{\text{C}}$ und $a_{\text{C}^2(\text{CH}_3)_3}^{\text{C}}$ von (1b) völlig mit den entsprechenden Daten des tert.-Butyl- bzw. des 1,1-Di-tert-butylmethyl-Radikals übereinstimmen, für die keine Möglichkeit zur π - π -Delokalisierung besteht, muß der Verdrehungswinkel in (1b) 90° oder nahezu 90° betragen. Dies wird gestützt durch die sehr kleine Kopplungskonstante des *para*-Protons (0.31 G gegenüber 6.14 G im ebenen Benzyl-Radikal^[10]) und die sehr große Kopplungskonstante der *ortho*-C-Atome (18.2 G), die beide gut mit den für ein um 90° verdrehtes Benzyl-Radikal berechneten Werten (0.23 und 17.05 G) übereinstimmen.

Der Anteil durch π - σ -Delokalisierung in a_{H}^{H} und a_{H}^{H} ist nach den Befunden an (1b) (0.82 bzw. 0.91 G) also erheblich kleiner als nach den INDO-Rechnungen (1.97 und 2.78 G) und den experimentellen Ergebnissen für a_{H}^{H} an Modell-Radikalen zu erwarten war.

Eingegangen am 1. Oktober,
ergänzt am 3. Dezember 1973 [Z 970a]

[*] Prof. Dr. A. Berndt und Dipl.-Chem. K. Schreiner
Fachbereich Chemie der Universität
355 Marburg, Lahnberge

[1] Hyperkonjugation in verdrehten π -Radikalen, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 4. Mitteilung: K. Schreiner, A. Berndt u. F. Bär, Mol. Phys. 26, 929 (1973).

[2] H. Schmidt u. A. Schweig, Angew. Chem. 85, 299 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 307 (1973); und zit. Lit.

[3] J. A. Pople u. D. L. Beveridge, J. Chem. Phys. 49, 4725 (1968).

- Angew. Chem.* / 86. Jahrg. 1974 / Nr. 3