

## Arbeitsvorschrift:

Zur Lösung von 11.61 g (3 mmol) (1) in 250 ml Diäthyläther werden 2.98 g (2 mmol)  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$  in 50 ml Äther unter Rühren zugetropft. 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° verdrillten Benzyl-Radikals<sup>[1]</sup>

Von Kurt Schreiner und Armin Berndt<sup>[\*]</sup>

Wie das ebene Benzyl-Radikal ein Lehrbeispiel für  $\pi$ - $\pi$ -Delokalisierung oder Konjugation ist, so repräsentiert das um 90° verdrillte Benzyl-Radikal (1a) einen Prototyp für  $\pi$ - $\sigma$ -Delokalisierung oder Hyperkonjugation, deren Bedeutung für die Chemie in jüngster Zeit zunehmend erkannt wird<sup>[2]</sup>.

Nach INDO-Rechnungen<sup>[3, 4]</sup> 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  $\pi$ - $\sigma$ -Delokalisierung beruhen, da die winzigen  $\pi$ -Spindichten an den Ring-C-Atomen über Spinpolarisation nur zu Kopplungskonstanten von 0.5, 0.3 und 0.2 G führen würden.



Die experimentelle Prüfung der Ergebnisse der INDO-Rechnungen beschränkte sich bisher auf Modell-Radikale<sup>[4-6]</sup> mit relativ kleiner Spindichte am exocyclischen  $\pi$ -Zentrum und Verdrillungswinkel von nur etwa 60°.

Mit dem 1,1-Di-tert.-butyl-benzyl-Radikal (1b) konnten wir jetzt erstmals ein um 90° verdrilltes Benzyl-Radikal herstellen: Es entsteht bei der Umsetzung des Oxalsäurediesters<sup>[7]</sup> von 1,1-Di-tert.-butyl-benzylalkohol 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  $^{13}\text{C}$ -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:  $a^H = 0.47$  G für 18 äquivalente Protonen (2t-Bu),  $a^H = 0.31$  G (1H, also *para*-Proton) sowie  $a^H = 0.82$  und  $a^H = 0.91$  G für je zwei äquivalente (*ortho*- bzw. *meta*-)Protonen. Aus einem bei höherer Konzentration und Verstärkung aufgenommenem ESR-Spektrum von (1b)

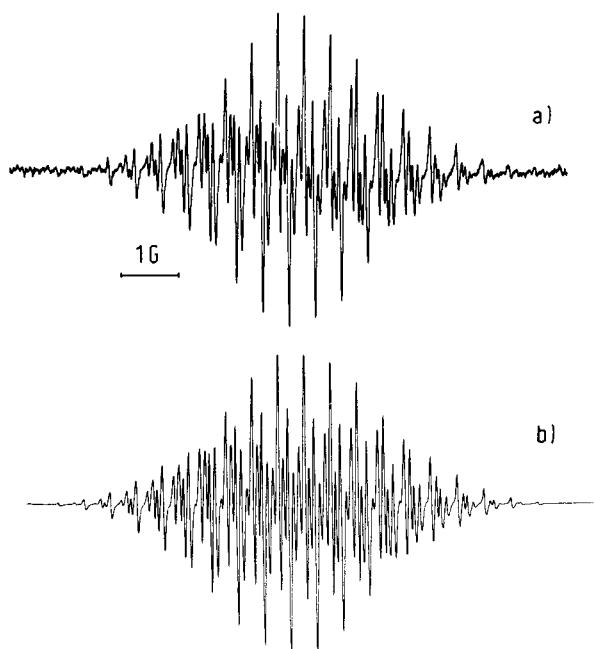


Abb. 1. a) ESR-Spektrum des 1,1-Di-tert.-butyl-benzyl-Radikals (1b) in Benzol bei 25 °C; b) Computer-Simulation mit den im Text aufgeführten Kopplungskonstanten, Linienbreite 0.03 G.

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

Da  $a_{\text{C}^1}^C$  und  $a_{\text{C}(\text{CH}_3)_3}^C$  von (1b) völlig mit den entsprechenden Daten des tert.-Butyl- bzw. des 1,1-Di-tert.-butyl-methyl-Radikals übereinstimmen, für die keine Möglichkeit zur  $\pi$ - $\pi$ -Delokalisierung besteht, muß der Verdrillungswinkel 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<sup>[10]</sup>) und die sehr große Kopplungskonstante der *ortho*-C-Atome (18.2 G), die beide gut mit den für ein um 90° verdrilltes Benzyl-Radikal berechneten Werten (0.23 und 17.05 G) übereinstimmen.

Der Anteil durch  $\pi$ - $\sigma$ -Delokalisierung in  $a_o^H$  und  $a_m^H$  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  $a_m^H$  an Modell-Radikalen zu erwarten war.

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

[1] Hyperkonjugation in verdrillten  $\pi$ -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).

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

- [4] A. Calder, A. R. Forrester, J. W. Emsley, G. R. Luckhurst u. R. A. Storey, Mol. Phys. 18, 481 (1970); W. J. van den Hoek, B. A. C. Rousseeuw, J. Smidt, W. G. B. Hysmans u. W. J. Mijns, Chem. Phys. Lett. 13, 429 (1972).
  - [5] G. R. Luckhurst u. J. N. Ockwell, Tetrahedron Lett. 1968, 4123; A. Berndt, ibid. 1968, 5439.
  - [6] R. Biehl, K. P. Dinse, K. Möbius, M. Plato, H. Kurreck u. W. Mennenga, Tetrahedron 29, 363 (1973); P. Ashworth u. W. T. Dixon, J. C. S. Perkin II 1973, 1533.
  - [7] Statt des Oxalsäurediesters kann auch der Chlorkohlensäureester eingesetzt werden. Die Herstellung von (1b) aus dem Oxalat entspricht der vermuteten Bildung von Benzyl-Radikalen bei der elektrolytischen Reduktion von Oxalsäuredibenzylester: J. Voss, Tetrahedron 27, 3753 (1971).
  - [8] H. Paul u. H. Fischer, Helv. Chim. Acta 56, 1575 (1973).
  - [9] G. D. Mendenhall u. K. U. Ingold, J. Amer. Chem. Soc. 95, 3422 (1973).
  - [10] A. Carrington u. I. C. P. Smith, Mol. Phys. 9, 137 (1965).

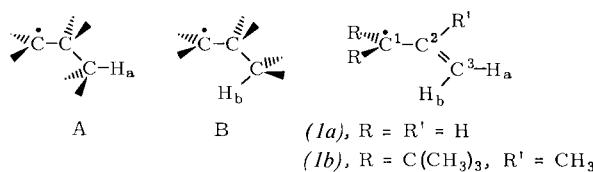
und  $a^H = 0.96$  G (1H). Diese Kopplungskonstanten beweisen zusammen mit dem g-Faktor 2.0025 die Konstitution von (1b). Seine Stereochemie ergibt sich aus den  $^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten von 46 (1C), 18 (2C) und 12G (9C), die bei höherer Verstärkung des Spektrums bestimmt werden können. Da diese Konstanten sehr gut mit den entsprechenden Konstanten des um  $90^\circ$  verdrillten 1,1-Di-tert.-butyl-benzyl-Radikals<sup>[9]</sup> übereinstimmen, muß auch (1b) um  $90^\circ$  oder nahezu  $90^\circ$  verdrillt sein. In dieser Konformation haben die sperrigen tert.-Butylgruppen den maximalen Abstand von der Methylgruppe an C<sup>2</sup>.

### **Homohyperkonjugation in einem um $90^\circ$ verdrillten Allyl-Radikal<sup>[1]</sup>**

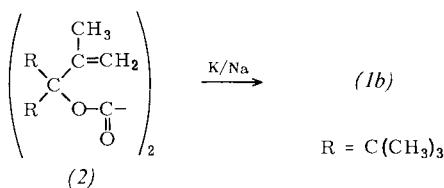
Von Henning Regenstein und Armin Berndt<sup>[\*]</sup>

Prototypen der an vielen Radikalen starrer Bicyclen experimentell nachgewiesenen  $\pi$ - $\sigma$ -Delokalisierung *Homohyperkonjugation*<sup>[3, 4]</sup> sind die Konformationen A und B des n-Propyl-Radikals, für die quantenmechanische Näherungsrechnungen nach verschiedenen Verfahren vorliegen<sup>[5 – 7]</sup>.

Die für diese  $\pi$ - $\sigma$ -Wechselwirkung erforderliche „W“- bzw. „anti-W“-förmige Anordnung von  $\pi$ - und  $\sigma$ -Orbitalen tritt auch in stark verdrillten  $\pi$ -Radikalen auf<sup>[2]</sup>. Prototyp solcher Systeme ist das um  $90^\circ$  verdrillierte Allyl-Radikal (*1a*), das mit H<sub>a</sub> und H<sub>b</sub> beide relevanten Protonen von A und B in ähnlicher geometrischer Anordnung enthält.



Als erstes stabiles Allyl-Radikal ohne  $\pi$ - $\pi$ -Delokalisierung haben wir das 1,1-Di-tert.-butyl-2-methyl-allyl-Radikal (*1b*) bei der Umsetzung des Oxalsäurediesters (*2*) mit Kalium-Natrium-Legierung in Benzol erhalten<sup>[8]</sup>. (*2*) entsteht durch Reaktion von Di-tert.-butylketon mit 2-Lithium-2-methylpropen und anschließende Umsetzung mit Oxalylchlorid [*(2)*: Fp = 115°C; NMR (in CCl<sub>4</sub>, δ gegen TMS): Singulette bei 1.26 (18 H), 1.92 (3 H), 4.84 (1 H) und 5.30 ppm (1 H)].



Das ESR-Spektrum (Abb. 1) des bei Raumtemperatur einiger Tage beständigen Radikals (*1b*) lässt sich simulieren mit  $a^H = 0.45$  (18H, 2t-Bu),  $a^H = 0.71$  (3H, CH<sub>3</sub>),  $a^H = 3.40$  (1H)

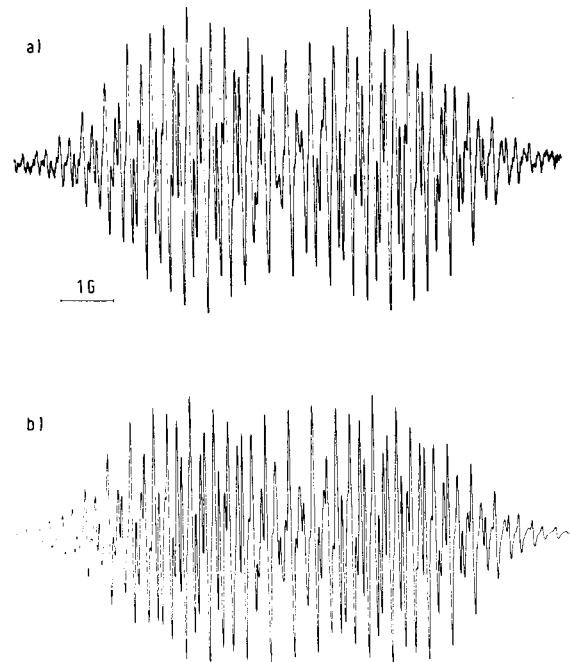


Abb. 1. a) ESR-Spektrum des 1,1-Di-tert.-butyl-2-methyl-allyl-Radikals (*1b*) in Benzol bei 25°C; b) Computer-Simulation mit den im Text aufgeführten Kopplungskonstanten. Linienbreite 0,04 G

Wegen der Orthogonalität der p-Orbitale an C<sup>1</sup> und C<sup>2</sup> muß die  $\pi$ -Spindichte an C<sup>3</sup> praktisch Null sein. Für H<sub>a</sub> und H<sub>b</sub> sind daher über Spinpolarisation Kopplungskonstanten nahe 0.0 G zu erwarten. Die mit 0.96 und 3.40 G erheblich größeren experimentellen Werte müssen also auf einem anderen Mechanismus beruhen. Dafür spricht vor allem das ungewöhnlich große Verhältnis von 3.5 für die Kopplungskonstanten von zwei Protonen, die an das gleiche  $\pi$ -Zentrum C<sup>3</sup> gebunden sind. Gewöhnlich findet man für die Kopplungskonstanten solcher Protonen ein Verhältnis  $\approx 1$  (Allyl-Radikal: 14.8/13.9<sup>[10]</sup>, Radikal-Anion von Butadien: 7.6/7.6<sup>[11]</sup>).

Die Deutung der ungewöhnlich großen Kopplungskonstante  $3.40\text{ G}$  setzt eine experimentell eindeutige Zuordnung zu  $\text{H}_a$  oder  $\text{H}_b$  voraus, mit der wir zur Zeit befaßt sind. Da die für  $\pi\text{-}\sigma$ -Wechselwirkungen wesentliche geometrische Lage der  $\sigma$ -Bindung  $\text{C}^3\text{-H}_b$  relativ zum p-Orbital des ungepaarten Elektrons praktisch identisch ist mit derjenigen der  $\text{C}-\text{H}_{ortho}$ - $\sigma$ -Bindungen des um  $90^\circ$  verdrillten Benzyl-Radikals<sup>[9]</sup>, sollte der Anteil durch  $\pi\text{-}\sigma$ -Delokalisierung für  $\text{H}_b$  und  $\text{H}_{ortho}$  vergleichbar groß sein. Da  $a_{ortho}^{II} = 0.91$  oder  $0.82\text{ G}$  beträgt<sup>[9]</sup>, ordnen wir  $\text{H}_b$  vorläufig  $a^H = 0.96\text{ G}$  zu. Die ungewöhnlich große Kopplungskonstante  $a^H = 3.40\text{ G}$  läßt sich so zwangsläufig durch Homohyperkonjugation in verdrillten  $\pi$ -Radikalen<sup>[21]</sup> erklären. Diese Deutung wird gestützt durch quantenmechanische Näherungsrechnungen für die mit (1) vergleichbaren Konformationen A und B des n-Propyl-Radi-

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