

wir die Anionen (4) dargestellt^[3], deren HOMO mit dem der Radikale (3) übereinstimmt. In Tabelle 1 sind die UV-Daten für die längstwellige Absorption dieser Anionen aufgeführt. Da nach Hückel-Rechnungen für (4) das HOMO an der Position des Substituenten R einen Bauch hat, während im LUMO R an einem Knoten steht, dürfte die Änderung der UV-Absorption im wesentlichen von der Änderung des HOMO bestimmt sein.

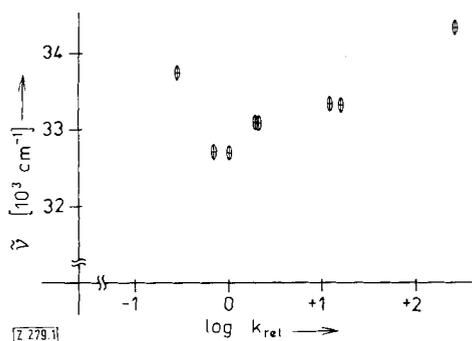


Abb. 1. Beziehung zwischen $\log k_{rel}$ und $\tilde{\nu}$ (siehe Tabelle 1 und Text).

Ein Diagramm von $\log k_{rel}$ gegen $\tilde{\nu}$ zeigt, daß die Geschwindigkeit der Umlagerung (1) \rightarrow (2) wie gefordert^[1] eine Funktion der relativen Energie des HOMO in (3) sein dürfte. Darüber hinaus entspricht die substituentenbedingte Änderung der Freien Aktivierungsenthalpie der Umlagerung von (1) (4.7 kcal/mol⁻¹) der Änderung der Übergangsenergie (\approx 5 kcal/mol⁻¹) der Anionen (4).

Eingegangen am 30. Juni 1975 [Z 279]

CAS-Registry-Nummern:

- (1), R = CH₃S: 56008-90-3 / (1), R = Cl: 16691-62-6 /
 (1), R = CH₃: 16691-60-4 / (1), R = C₆H₅: 16691-61-5 /
 (1), R = CH₃OCOCH₂: 38135-77-2 / (1), R = CH₃O: 56008-91-4 /
 (1), R = NC—: 56008-92-5 / (1), R = C₆H₅NH: 56008-93-6 /
 (1), R = (CH₃)₂N: 56008-94-7 / (2), R = CH₃S: 56008-95-8 /
 (2), R = Cl: 56008-96-9 / (2), R = CH₃: 56008-97-0 /
 (2), R = C₆H₅: 56008-98-1 / (2), R = CH₃OCOCH₂: 38135-79-4 /
 (2), R = CH₃O: 56008-99-2 / (2), R = NC—: 56009-00-8 /
 (2), C₆H₅NH: 56009-01-9 / (2), R = (CH₃)₂N: 56009-02-0.

- [1] N. D. Epiotis, *Angew. Chem.* 86, 825 (1974); *Angew. Chem. internat. Edit.* 13, 751 (1974).
 [2] P. Schmidt, R. W. Hoffmann u. J. Backes, *Angew. Chem.* 84, 534 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 513 (1972).
 [3] Zur Synthese der Verbindungen s. J. Backes, Dissertation, Universität Marburg 1975.
 [4] Die Reihenfolge des hier bestimmten Substituenteneffektes stimmt nur

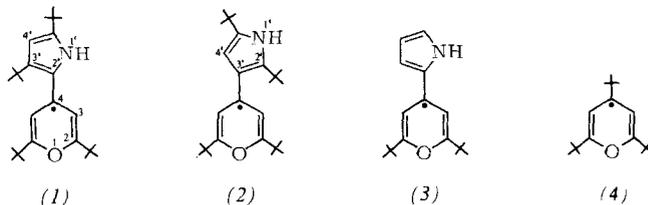
C—N-Hyperkonjugation in einem um 90° verdrehten π -Radikal

Von Elmar Krumbholz und F. W. Steuber^[*]

Herrn Professor Karl Dimroth zum 65. Geburtstag gewidmet

Unseres Wissens gibt es noch keine ausführlicheren experimentellen Untersuchungen der C—N-Hyperkonjugation^[1] in einem um 90° verdrehten π -Radikal.

Um diese Wechselwirkung zu studieren und um eine Beziehung zwischen der Größe der Stickstoffkopplung und dem Verdrehungswinkel aufstellen zu können, synthetisierten wir durch Reduktion des Pyryliumsalzes das Radikal 2,6-Di-tert-butyl-4-(3,5-di-tert-butyl-2-pyrrolyl)-4H-pyran-4-yl (1), bei welchem aufgrund des sterischen Einflusses der 3-tert-Butylgruppe die Ebene des Pyrrolringes praktisch um 90° gegenüber der Ebene des Pyrringringes verdreht ist.



Zum Vergleich untersuchten wir das ebenfalls um 90° verdrehte Radikal (2), das koplanare Radikal (3) und 2,4,6-Tri-tert-butyl-4H-pyran-4-yl (4)^[2].

Bei den verdrehten Radikalen (1) und (2) kann aufgrund der Orthogonalität der p-Orbitale keine $p\pi-p\pi$ -Wechselwirkung zwischen Pyrring- und Pyrrolring auftreten. Wenn es im ESR-Spektrum trotzdem zu einer Hyperfeinaufspaltung durch die Atome des Pyrrolringes kommt, kann sie nur durch $\pi-\sigma$ -Delokalisierung erklärt werden. Wir berechneten nach Karplus und Fraenkel^[3] mit ihren Parametern aus den ¹³C-4-Kopplungskonstanten die Spindichten in 4-Position der Pyrringringes (ρ_4 , Tabelle 1). Die in diese Beziehung eingehende Spindichte an C-3 berechneten wir nach McConnell^[4] mit $Q_{C-H}^H = -27$ Gauß aus der entsprechenden ¹H-Kopplungskonstanten. Dabei nahmen wir in Übereinstimmung mit einer McLachlan-Rechnung für diese Spindichte ein negatives Vorzeichen an.

Die aus den ESR-Spektren erhaltenen Kopplungskonstanten (Tabelle 1) konnten wir durch Untersuchung von tert-butyl-, triphenylmethyl- und deuterium-substituierten Derivaten zuordnen.

Tabelle 1. ESR-Kopplungskonstanten, Zuordnung und berechnete Spindichten ρ für C-4 (ρ_4) von (1), (2), (3) und (4).

		(1)	(2)	(3)	(4)
H-3	(2H)	1.57	1.68	1.53	1.80
C-4	(1C)	19.32 [a]	19.74 [a]	17.89 [a, b]	21.40 [a]
N-1'	(1N)	2.89	0	1.02	
H-1'	(1H)	0.69	0	1.01	
H-3'	(1H)			4.07	
H-4'	(1H)	0.55	0.90	0.47	
H-5'	(1H)			3.19	
H-tBu	(9H)				0.28 [c]
ρ_4		0.579 [d]	0.587 [d]	0.533 [d]	0.638 [d, e]

[a] Bestimmt an Proben mit natürlichem Isotopengehalt.

[b] Gemessen an 2,6-Di-tert-butyl-4-(5-tert-butyl-4-deuterio-2-pyrrolyl)-4H-pyran-4-yl.

[c] γ -Kopplung der 4-tert-Butylgruppe.

[d] Berechnet unter Vernachlässigung der geringen Spindichte, die durch Spinpolarisation am zum C-4 benachbarten C-Atom des 4-Substituenten hervorgerufen wird.

[e] Berechnet unter Verwendung von $Q_{C-C(CH_3)_3}^C = 16$ Gauß [6].

in groben Zügen mit der überein, die an 7-substituierten Cycloheptatrienen für die [1,5]-H-Verschiebung bestimmt wurde: A. P. ter Borg, E. Razenberg u. H. Kloosterziel, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 84, 1230 (1965). Diesen Werten sind vermutlich Konformationseinflüsse überlagert.

- [5] J. Hine u. N. W. Flachskam, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 1179 (1973).

[*] Dipl.-Chem. E. Krumbholz und Prof. Dr. F. W. Steuber
 Fachbereich Chemie der Universität
 355 Marburg, Lahnberge

Die Spindichte ρ_4 von (1) und (2) ist größer als diejenige von (3), was durch die Verdrillung von (1) und (2) und die dadurch bedingte geringere Delokalisierungsmöglichkeit erklärt werden kann. Daß ρ_4 von (1) und (2) trotzdem kleiner ist als ρ_4 von (4), führen wir darauf zurück, daß die Pyrrolringe in (1) und (2) in einer für die Hyperkonjugation besonders günstigen Lage fixiert sind. So kann durch sie mehr Spin durch Hyperkonjugation abgezogen werden als durch die frei rotierende 4-tert.-Butylgruppe von (4).

In (1) wird durch Hyperkonjugation eine erheblich größere Stickstoffkopplung hervorgerufen als durch $p_\pi-p_\pi$ -Wechselwirkung in (3). Die Kopplungskonstante des Protons am Stickstoff ist in (1) aber kleiner als in (3), offensichtlich weil kein Spin in den Pyrrolring delokalisiert wird; diese Kopplung kann durch Homohyperkonjugation erklärt werden. Eine ähnlich große Kopplung wurde für ein entsprechendes Proton in einem um 90° verdrillten Benzylradikal gefunden^[5].

Bedingt durch $\pi-\sigma$ -Delokalisierung ist die Kopplung in 4-Position bei (1) größer als bei (3). Auch hier hat das entsprechende Proton im verdrillten Benzylradikal eine ganz ähnliche Kopplung^[5].

Beim verdrillten Radikal (2) kann keine C—N-Hyperkonjugation auftreten. Dementsprechend fanden wir im ESR-Spektrum von (2) keine Stickstoffaufspaltung. Das 4'-Proton von (2) entspricht in seiner Lage zum 4- p_z -Orbital dem Proton am Stickstoff in (1); die durch Homohyperkonjugation bedingte Kopplung ist wie erwartet etwa gleich groß.

Aufgrund einer ähnlichen Überlegung sollte das NH-Proton von (2) eine vergleichbare Kopplung wie das 4'-Proton von (1) haben. Eine solche Kopplung fanden wir jedoch im ESR-Spektrum von (2) mit seiner relativ großen Linienbreite von 0.3 Gauß nicht. Aus den erhaltenen Werten ergibt sich für die nur auf Hyperkonjugation beruhende Stickstoffkopplung in einem um 90° verdrillten π -Radikal ein Wert von $a^N = 5.0$ Gauß, wenn die Spindichte am zum Stickstoff β -ständigen C-Atom $\rho^C = 1$ ist.

Eingegangen am 21. April 1975 [Z 236]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

(1): 55702-06-2 / (2): 55702-07-3 / (3): 55702-08-4 / (4): 55702-09-5.

- [1] A. Berndt, *Tetrahedron* 25, 37 (1969).
 [2] Synthesen von (1)–(4): E. Krumbholz u. F. W. Steuber, noch unveröffentlicht.
 [3] M. Karplus u. G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.* 35, 1312 (1961).
 [4] H. McConnell u. D. B. Chesnut, *J. Chem. Phys.* 28, 107 (1958).
 [5] K. Schreiner u. A. Berndt, *Angew. Chem.* 86, 131 (1974); *Angew. Chem. internat. Edit.* 13, 144 (1974).
 [6] M. Broze u. Z. Luz, *J. Chem. Phys.* 51, 749 (1969).

ESR-Nachweis der Antiaromatizität eines Cyclopropenyl-Radikals^[**]

Von Kurt Schreiner, Wilhelm Ahrens und Armin Berndt^[*]
 Herrn Professor Karl Dimroth zum 65. Geburtstag gewidmet

Die bisher bekannten einfachsten Verbindungen mit antiaromatischen^[1] Eigenschaften sind die 4π -Elektronensysteme Cyclobutadien sowie Cyclopropenyl-Anionen mit Substituenten, die das Carbanion-Zentrum in eine planare Konfiguration zwingen. Berechnungen nach dem Elektronengasverfahren^[2] und MO-Berechnungen unter Berücksichti-

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

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Studienstiftung des Deutschen Volkes und den Chemischen Werken Hüls unterstützt.

gung der Überlappungsintegrale^[3] lassen erwarten, daß bereits ein Cyclopropenyl-Radikal mit 3π -Elektronen antiaromatischen Charakter besitzt^[8].

Wir haben nach bekannten Methoden^[4] das Di-tert.-butyl-(3,5-di-tert.-butylphenyl)cyclopropenyl-perchlorat (1) und daraus mit LiAlH_4 das 1,3-Di-tert.-butyl-2-(3,5-di-tert.-butylphenyl)cyclopropen (2) hergestellt. Bei der Belichtung einer Lösung von (2) in Di-tert.-butyl-peroxid^[5] bei -30°C erhält man ein Radikal (3), dessen ESR-Spektrum in Abb. 1 dargestellt ist. Das gleiche Radikal – allerdings in deutlich geringerer Konzentration – entsteht beim Schütteln einer benzolischen Lösung von (1) mit K/Na-Legierung bei Raumtemperatur.

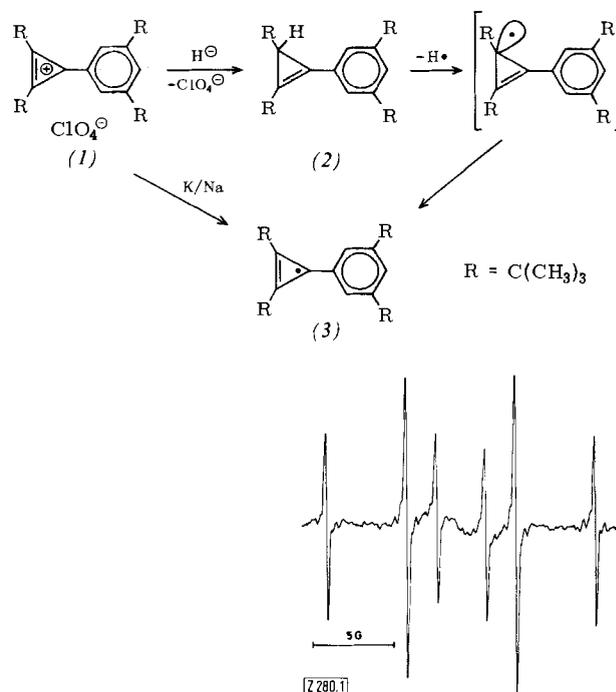
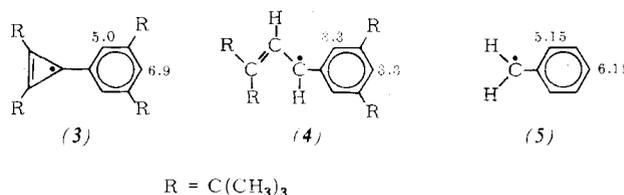


Abb. 1. ESR-Spektrum des Di-tert.-butyl-(3,5-di-tert.-butylphenyl)cyclopropenyl-Radikals (3) in Di-tert.-butyl-peroxid bei -30°C .

Die Konstitution des Radikals (3) als Di-tert.-butyl-(3,5-di-tert.-butylphenyl)cyclopropenyl folgt aus dem Aufspaltungsmuster des ESR-Spektrums (Dublett von Triplets) und dem g-Faktor 2.0029. Die π -Elektronenstruktur ergibt sich aus den für π -Radikale charakteristischen großen Kopplungskonstanten der *o*- und *p*-Protonen von 5.0 und 6.9 Gauß; σ -Radikale zeichnen sich durch sehr kleine Kopplungskonstanten dieser Protonen aus^[6].

Zum Vergleich der Delokalisierung von (3) mit der seines offenkettigen Analogons haben wir das Phenylallyl-Radikal 3-tert.-Butyl-1-(3,5-di-tert.-butylphenyl)-4,4-dimethyl-2-pentenyl (4) ($a^H = 12.1$ und 4.5 G für je 1H, sowie 3.3 G für 3H) aus dem entsprechenden Allylbromid^[7] und Trimethylzinnradikalen hergestellt. Die Allyl-Delokalisierung in (4) gibt sich erwartungsgemäß in den gegenüber dem Benzyl-Radikal (5)^[5] stark verkleinerten Kopplungskonstanten der *o*- und *p*-Protonen des Phenylrings zu erkennen.



Die im Vergleich zum Phenylallyl-Radikal (4) erheblich größeren Kopplungskonstanten der Phenylprotonen des Phe-