

Die Spindichte ρ_4 von (1) und (2) ist größer als diejenige von (3), was durch die Verdrehung 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_π - p_π -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° verdrehten Benzylradikal gefunden^[5].

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

Beim verdrehten 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_π -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° verdrehten 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-

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.

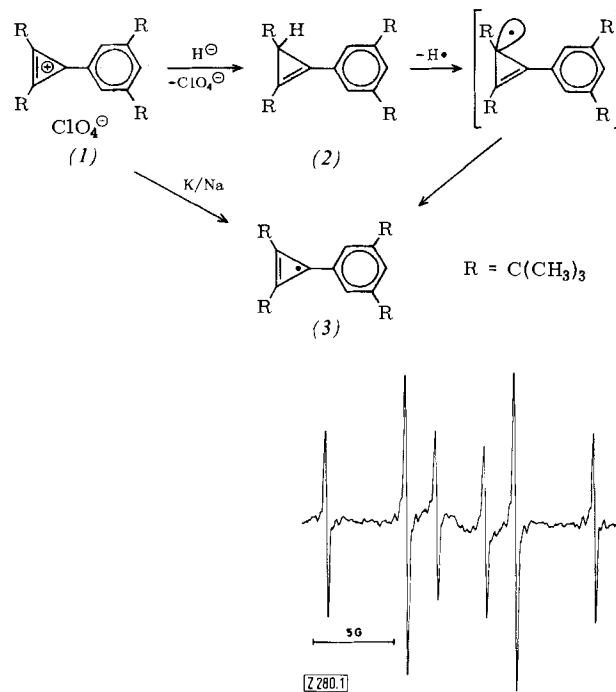
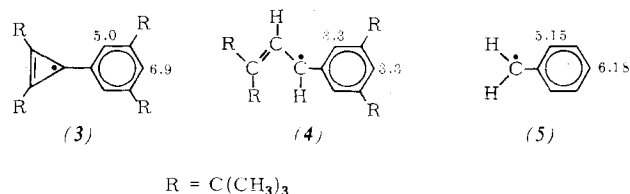


Abb. 1. ESR-Spektrum des Di-tert.-butyl-(3,5-di-tert.-butylphenyl)cyclopropenyl-Radikals (3) in Di-tert.-butyl-peroxid bei -30°C .

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 1 H, sowie 3.3 G für 3 H) aus dem entsprechenden Allylbromid^[7] und Trimethylzinn-Radikalen 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-

[*] 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.

nylcyclopropenyl-Radikals (3) beweisen, daß die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons im Cyclopropenyl-Ring geringer ist als im Allyl-Teil des offenkettigen Analogons. Damit ist Antiaromatizität erstmals für ein cyclisch konjugiertes 3π -Elektronensystem nachgewiesen worden. Während der Nachweis der Antiaromatizität bisher durch die Messung von Eigenschaften geführt wurde, die – wie erhöhte Reaktivität oder verringerte Acidität – Konsequenzen der geringeren Delokalisierung sind, wurde hier die geringere Delokalisierung selbst nachgewiesen.

Die gegenüber (5) geringfügig größere Summe der Kopplungskonstanten des Phenylrings von (3) zeigt, daß das ungepaarte Elektron sich in (3) in stärkerem Maße im Phenylring aufhält als in (5), woraus auf ein Hinausdrängen des ungepaarten Elektrons aus dem Dreiring infolge destabilisierender Wechselwirkung mit den π -Elektronen der konjugierten Doppelbindung geschlossen werden muß. (3) ist daher auch nach der restriktiveren Definition der Antiaromatizität, welche eine Destabilisierung durch Wechselwirkung zwischen ungepaartem Elektron und Doppelbindung fordert, antiaromatisch.

Eingegangen am 23. Juni 1975 [Z 280]

CAS-Registry-Nummern:

(2): 56008-37-8 / (3): 56008-38-9 / (4): 56008-39-0.

[1] R. Breslow, Accounts Chem. Res. 6, 393 (1973).

[2] W. D. Hobey, J. Org. Chem. 37, 1137 (1972).

[3] N. C. Baird, J. Org. Chem. 40, 624 (1975), und dort zit. Lit.

[4] J. Ciabattini u. E. C. Nathan, J. Am. Chem. Soc. 91, 4766 (1969).

[5] Methode von P. J. Krusic u. J. K. Kochi, J. Am. Chem. Soc. 90, 7155 (1968).

[6] Zum Beispiel Benzoyl-Radikal: $a_{H\beta}^H < 0.2$ G; P. J. Krusic u. T. A. Rettig, J. Am. Chem. Soc. 92, 722 (1970).

[7] K. Wieser u. A. Berndt, unveröffentlicht.

[8] Das unsubstituierte Cyclopropenyl-Radikal hat als σ -Radikal nur 2π -Elektronen: G. Cirelli, F. Graf u. Hs. H. Günthard, Chem. Phys. Lett. 28, 494 (1974).

Vinylaminyloxide (Vinylnitroxide) mit großer Spindichte in der Vinylgruppe^[**]

Von Hans Günter Aurich, Klaus Hahn und Karl Stork^[*]
Herrn Professor Karl Dimroth zum 65. Geburtstag gewidmet

Uns gelang jetzt erstmals die Darstellung von Vinylaminyloxiden (2) mit einem Proton am β -C-Atom, die eine erhebliche Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in die Vinylgruppe zeigen.

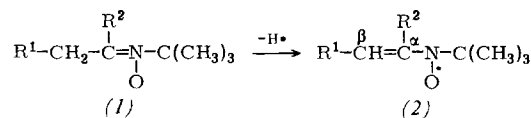
Nach bekannten Verfahren^[1] stellten wir die Nitrone (1a)–(1c) dar. Durch Oxidation von (1a) und (1b) mit Nickelperoxid in Chloroform und von (1c) mit Bleidioxid in Äther erhielten wir die Radikale (2), die wir ESR-spektroskopisch nachweisen konnten. Die Halbwertszeiten von (2a) und (2c) betragen in Lösung etwa 2 h; für (2b) wurde eine Halbwertszeit von etwa 10 min gefunden.

Die ermittelten Kopplungskonstanten (Tabelle 1) zeigen das Vorliegen von Vinylaminyloxiden mit erheblicher Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in die Vinylgruppe an^[2]. Aus den Werten für $a_{H\beta}^H$ läßt sich die Spindichte am β -C-Atom ermitteln. So ergibt sich für (2a) $\rho_{\beta-C} = 0.27^{[3]}$, was auf eine ebene Struktur dieses Radikals deutet. Auch für die α -substituierten Radikale (2b) ($\rho_{\beta-C} = 0.19$) und (2c) ($\rho_{\beta-C} = 0.24$) ist nur eine geringe Verdrillung der Vinylgruppe anzunehmen.

[*] Prof. Dr. H. G. Aurich, Dipl.-Chem. K. Hahn und Dr. K. Stork
Fachbereich Chemie der Universität
355 Marburg, Lahnberge

[**] Aminyloxide, 22. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 21. Mitteilung: H. G. Aurich u. W. Weiss, Tetrahedron, im Druck.

Wir schließen daraus auf das Vorliegen der Radikale in der hier angegebenen Konformation.



| R ¹ | R ² |
|--|---------------------------------|
| (a) C ₆ H ₅ —SO ₂ | H |
| (b) C ₆ H ₅ —SO ₂ | C ₆ H ₅ |
| (c) CO ₂ CH ₃ | CO ₂ CH ₃ |

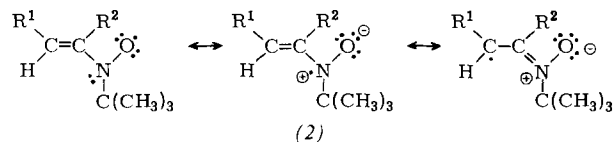
Tabelle 1. Kopplungskonstanten der Radikale (2) und (3) (in Gauß).

| | a^N | $a_{H\beta}^H$ | $a_{H\alpha}^H$ | $a_{\text{Sonst.}}^H$ | g-Faktor |
|------|-------|----------------|-----------------|-----------------------|---------------------|
| (2a) | 8.2 | 7.3 | 1.65 | — | 2.0057 ± 0.0002 |
| (2b) | 10.8 | 5.2 | — | — | 2.0057 ± 0.0002 |
| (2c) | 8.6 | 6.5 | — | 0.45 (3 H) [a] | 2.0060 ± 0.0002 |

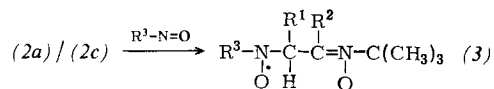
| | a^N | $a_{H\beta}^H$ | $a_{H\alpha}^H$ | $a_{H_2}^H$ |
|------|-------|----------------|-----------------|-------------|
| (3a) | 10.45 | 2.7 (3 H) | 0.95 (2 H) | 2.4 |
| (3b) | 10.55 | 2.6 (3 H) | 0.9 (2 H) | 5.2 |
| (3c) | 13.6 | — | — | 2.1 |

[a] Protonen einer Methoxycarbonylgruppe.

Die Vinylaminyloxide (2) verdanken ihre relative Stabilität dem Elektronenacceptorsubstituenten R¹, der die Reaktivität



am β -C-Atom entscheidend herabsetzt^[4]. So reagiert (2a) nur noch mit dem reaktiveren Nitrosobenzol unter Bildung des Radikals (3a), während (2c) sowohl mit Nitrosobenzol als auch mit 2-Methyl-2-nitrosopropan Radikale der Struktur (3b) bzw. (3c) ergibt (Kopplungskonstanten siehe Tabelle 1).



| | R ¹ | R ² | R ³ |
|------|--|---------------------------------|----------------------------------|
| (3a) | C ₆ H ₅ —SO ₂ | H | C ₆ H ₅ |
| (3b) | CO ₂ CH ₃ | CO ₂ CH ₃ | C ₆ H ₅ |
| (3c) | CO ₂ CH ₃ | CO ₂ CH ₃ | C(CH ₃) ₃ |

Eingegangen am 28. Mai 1975 [Z 274]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 55990-93-7 / (1b): 55990-94-8 / (1c): 55990-95-9 /

(2a): 55990-96-0 / (2b): 55990-97-1 / (2c): 55990-98-2 /

(3a): 55990-99-3 / (3b): 55991-00-9 / (3c): 55991-01-0 /

Nitrosobenzol: 586-96-9 / 2-Methyl-2-nitrosopropan: 917-95-3.

[1] J. A. Sanders, K. Hovius u. J. B. F. N. Engberts, J. Org. Chem. 39, 2641 (1974); E. Winterfeldt, W. Krohn u. H. U. Stracke, Chem. Ber. 102, 2346 (1969). – Für (1a) und (1b) wurden korrekte CHN-Analysen erhalten. Die spektroskopischen Eigenschaften (NMR-, IR- und Massenspektren) von (1a)–(1c) weisen alle drei Verbindungen als monomere Nitrone aus. Wir danken Fr. G. Bach für ihre Mithilfe bei der Darstellung der Ausgangsverbindungen.

[2] a^N und $a_{H\beta}^H$ von (2a) stimmen gut mit den entsprechenden Werten der vergleichbaren Azomethin-aminyloxide überein; H. G. Aurich u. F. Bär, Chem. Ber. 101, 1770 (1968).

[3] Mit dem Wert $a^H = -27$ G für die McConnell-Beziehung ermittelt.

[4] Perkins et al. konnten beim Versuch der Darstellung von (2), R¹ = CH₃, R² = H, aus 1-Propenyl-Radikalen und [D₅]-2-Methyl-2-nitrosopropan nur das entsprechende Sekundärradikal (3) nachweisen: C. M. Camaggi, R. J. Holman u. M. J. Perkins, J. C. S. Perkin II 1972, 501.