

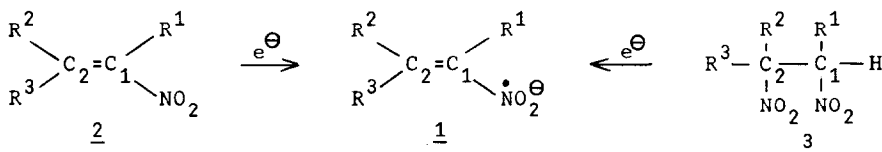
EBENE UND SCHWACH VERDRILLTE ANIONEN-RADIKALE VON 1-NITRO-1-ALKENEN
HYPERKONJUGATION IN VERDRILLTEN π -RADIKALEN III

A. Berndt

Institut für Organische Chemie der Universität Marburg (Lahn)

(Received in Germany 27 November 1969; received in UK for publication 10 December 1969)

Für die Anionen-Radikale (AR) 1a-1c (Tabelle 1) der 2,2-di-substituierten 1-Nitro-1-alkene 2a-2c werden die ESR-Kopplungskonstanten der Protonen an C_1 mit 3,0-3,5 G(1) um ca. 30% größer gefunden als auf Grund von HMO-Rechnungen (2) zu erwarten war. Die im Vergleich zu den Konstanten der Radikale 1a-1d unerwartet große Kopplung $a_{(C_1)}^H = 8,0$ G des Radikals 1e konnte auf Hyperkonjugation durch Verdrillung um die C_1-C_2 -Bindung zurückgeführt werden (2). Es lag daher nahe anzunehmen, daß auch die größer als berechnet gefundenen H-Kopplungskonstanten der Radikale 1a-1c auf Hyperkonjugation beruhen, daß also bereits die Radikale 1a-1c schwach um die N- C_1 - bzw. C_1-C_2 -Bindung verdrillt sind. Um diese Annahme zu prüfen, haben wir auf dem üblichen Wege (1,2) die AR 1f-1i (Tabelle 1) dargestellt.



Die AR 1f und 1g sind die ersten beständigen AR von 1-Nitro-1-alkenen, die an C_2 ein Proton tragen; ihre ESR-Spektren zeigt Abb.1. Die Kopplungskonstanten der neuen Radikale sind zusammen mit Vergleichsdaten in Tabelle 1 aufgeführt. Zur Berechnung der Spindichtevertellung der Radikale 1f-1h wurden die gleichen Parameter (2) wie für die Radikale 1a - 1c verwendet. Die daraus für die Protonen bzw. CH_3 -Gruppen an C_1 berechneten Kopplungskonstanten sind in Tabelle 1 den experimentellen Daten gegenübergestellt.

Die Radikale 1g, 1h und 1i unterscheiden sich von den Radikalen 1f, 1b und 1d nur durch Ersatz des Protons an C_1 durch eine CH_3 -Gruppe. Die Einführung einer

TABELLE 1: Kopplungskonstanten der Radikale 1a-1i (in Gauss)^{a)}

Radikal	$\begin{array}{c} R^2 \\ \diagup \\ C_2 = C_1 \cdot NO_2 \\ \diagdown \\ R^3 \end{array}$			a^N	$a^H(R^3)$	$a^H(C(CH_3)_3)$	$a^H(R^1)$		Lit.
	R^1	R^2	R^3				exp.	ber. b,c)	
<u>1a</u>	H	CH ₃	CH ₃	11,6	9,0	-	3,2	2,3	1
<u>1b</u>	H	C(CH ₃) ₃	CH ₃	11,9	8,7	-	3,5	2,4	1
<u>1c</u>	H	C(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅	10,4	-	-	3,0	2,0	1
<u>1d</u>	H	C ₆ D ₅	C ₆ D ₅	6,3	-	-	3,2	-	1
<u>1e</u>	H	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	11,6	-	0,21	8,0	2,4	2
<u>1f</u>	H	C(CH ₃) ₃	H	10,9	8,5	0,39	2,2	2,4	
<u>1g</u>	CH ₃	C(CH ₃) ₃	H	11,2	8,7	0,28	2,2	1,9	
<u>1h</u>	CH ₃	C(CH ₃) ₃	CH ₃	15,3	5,2	-	1,7	1,5 ^{d)}	
<u>1i</u>	CH ₃	C ₆ D ₅	C ₆ D ₅	6,8	-	-	1,8 ^{e)}	-	
<u>1k</u>	CH ₃	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	6,3	-	0,28	0,28	-	2

a) Lösungsmittel: CH₃CN b) $a_{C-H}^H = Q \cdot \rho$; $Q = -24$ G (bei cit.(1) wurde $Q = -27$ G verwendet, die Ergebnisse an 1f sprechen eindeutig für einen kleineren Wert)
 c) $a_{C-CH_3}^H = 20 \cdot \rho$ d) für $\varphi_{N-C_4} = 45^\circ$ e) die für das nicht deuterierte Radikal angegebene Kopplung von 3,5 G (1) beruht auf einer Fehlinterpretation des sehr komplizierten Spektrums

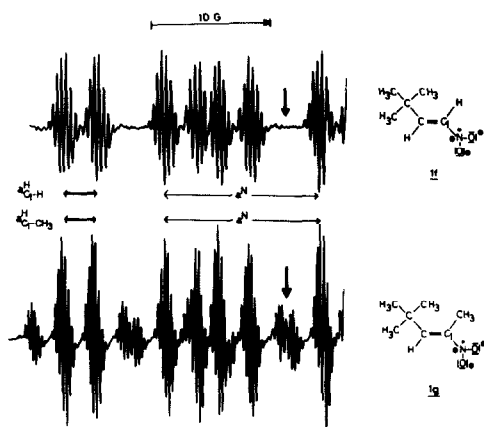


Abb.1: ESR-Spektren der Radikale 1f und 1g in CH₃CN/H₂O (70/30 Gew.%; abgebildet ist nur die Tief-Feld-Hälfte, die Pfeile markieren die Mitte der Spektren)

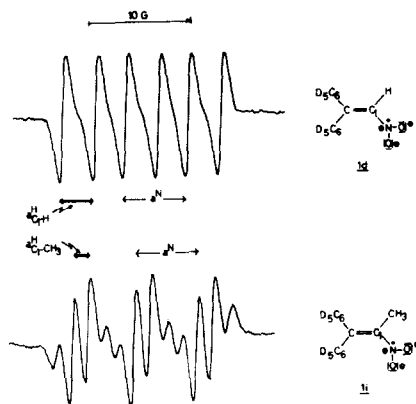


Abb.2: ESR-Spektren der Radikale 1d und 1i in CH₃CN

Methyl-Gruppe hat im allgemeinen keinen wesentlichen Einfluß auf die Spindichte-
verteilung eines Radikals.

In ebenen π -Radikalen sind die H-Kopplungskonstanten $a_{C_i-H}^H$ (H direkt an das π -Zentrum C_i gebunden) und $a_{C_i-CH_3}^H$ (CH_3 an das gleiche π -Zentrum C_i gebunden) ein Maß für die Spindichte an C_i . Für neutrale und negativ geladene π -Radikale findet man:

$$\left| a_{C_i-CH_3}^H \right| \approx \left| a_{C_i-H}^H \right| \quad (A)$$

Diese Beziehung wird durch die Radikale 1f und 1g ausgezeichnet erfüllt (Abb.1). Das damit ebene Radikal 1f ist das einzige Radikal der Tabelle 1, für das die exp. Kopplungskonstante des Protons an C_1 (2,2 G) befriedigend mit dem berechneten Wert (2,4 G) übereinstimmt. Dieser Befund bestätigt die Annahme, daß die Abweichungen bei 1a-1c auf Hyperkonjugation in verdrehten π -Radikalen beruhen.

In verdrehten π -Radikalen kann $a_{C_i-H}^H$ durch Hyperkonjugation zusätzlich von der Spindichte an - mit C_i benachbarten - π -Zentren C_j abhängen, $a_{C_i-CH_3}^H$ dagegen bleibt ein Maß für die Spindichte an C_i . Daraus folgt (2):

$$\left| a_{C_i-CH_3}^H \right| \ll \left| a_{C_i-H}^H \right| \quad (B)$$

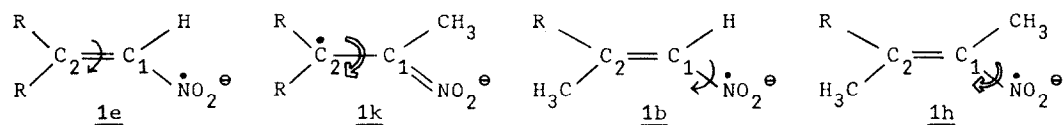
Unter der Voraussetzung, daß die Einführung der CH_3 -Gruppe die Geometrie und damit die Spindichteverteilung im Radikal nicht wesentlich ändert, stellt die Erfüllung der Bez.(B) einen eindeutigen Beweis für Hyperkonjugation in verdrehten π -Radikalen dar (2). Diese Voraussetzung ist für das Radikal 1i erfüllt (Abb.2): a^N ist mit 6,8 G nur um 8% größer als $a^N = 6,3$ G des AR 1d. Gleichzeitig ist $a_{C_1-CH_3}^H$ mit 1,8 G um 44% kleiner als $a_{C_1-H}^H = 3,2$ G bei 1d. Damit ist die Verdrehung im Radikal 1d - unabhängig von Spindichte-Berechnungen - durch Bez.(B) bewiesen. Ebenfalls unabhängig von HMO-Rechnungen zeigt ein Vergleich der Radikale 1f, 1g und 1b, daß $a_{C_1-H}^H = 3,5$ G des AR 1b eine unerwartet große Kopplungskonstante darstellt: bei Einführung der CH_3 -Gruppe wächst die Kopplung des Protons, das an der C=C-Doppelbindung der CH_3 -Gruppe gegenübersteht, bei 1f \rightarrow 1g nur um 2% (8,5 \rightarrow 8,7 G), bei 1f \rightarrow 1b dagegen um ca. 60% (2,2 \rightarrow 3,5 G).

Beim Ersatz des Protons an C_1 bei 1b durch eine CH_3 -Gruppe ist die Voraussetzung der Erhaltung der Spindichteverteilung nicht erfüllt: a^N wächst von 11,9 auf 15,3 G, $a_{C_2-CH_3}^H$ fällt von 8,7 auf 5,2 G, das Radikal 1h muß beträchtlich um die N- C_1 -Bindung verdreht sein. Da diese Verdrehung auch die Spindichte an C_1 beeinflusst, ist die gegenüber $a_{C_1-H}^H = 3,5$ G bei 1b erheblich kleinere Kopplung

$a_{C_1-CH_3}^H = 1,7$ G bei 1h kein unmittelbarer Beweis für die Verdrillung von 1b.

Hier müssen zusätzlich HMO-Rechnungen durchgeführt werden. Durch Anpassung der berechneten Kopplungskonstanten a^N und $a_{C_2-CH_3}^H$ an die exp. Werte wurde der Verdrillungswinkel φ_{N-C_1} bei Variation um je 5° zu $\varphi_{N-C_1} = 45^\circ$ bestimmt. Die aus der erhaltenen Spindichte an C_1 berechnete Kopplung $a_{C_1-CH_3}^{H_1}$ stimmt befriedigend mit dem exp. Wert überein (Tabelle 1). Die HMO-Rechnung ergibt, daß die Spindichte an C_1 bei Verdrillung um die $N-C_1$ -Bindung um 45° nur um ca. 20% abnimmt. Die Differenz zwischen $a_{C_1-H}^H = 3,5$ G bei 1b und $a_{C_1-CH_3}^H = 1,7$ G bei 1h beruht also nur zu einem kleinen Teil (ca. 0,4 G) auf zusätzlicher Verdrillung und beweist damit nach Bez.(B) die Verdrillung beim AR 1b. Alle vorgelegten Ergebnisse sprechen dafür, daß auch die AR 1a und 1c verdrillt sind. Die Radikale 1f und 1g sind damit die einzigen bisher bekannten ebenen AR von 1-Nitro-1-alkenen.

Es bleibt die Frage, um welche der beiden Bindungen $N-C_1$ oder C_1-C_2 die Radikale 1a-1d verdrillt sind. Bei dem mit einer Verdrillung verbundenen Übergang von 1f zu 1b wächst a^N ($10,9 \rightarrow 11,9$ G) wesentlich stärker als beim Übergang von 1f zu 1g ($10,9 \rightarrow 11,2$ G, beide eben). Die Einführung einer CH_3 -Gruppe führt beim um die C_1-C_2 -Bindung verdrillten Radikal 1e zu einer sehr starken Verdrillung um diese C_1-C_2 -Bindung im AR 1k (2), beim verdrillten Radikal 1b dagegen zu einer starken Verdrillung um die $N-C_1$ -Bindung im AR 1h. Beide Argumente sprechen für eine schwache Verdrillung (von ca. 10°) um die $N-C_1$ -Bindung.



$R = C(CH_3)_3$

Die Kopplungskonstanten der t-Butyl-Protonen der AR 1f, 1g und 1k von 0,39; 0,28 und 0,28 G widerlegen eindeutig die kürzlich postulierte Bez. $a_{C_1-C(CH_3)_3}^H = 1 \cdot \rho_{C_1}$ (3). Die Spindichte an C_2 ist nämlich bei 1f und 1g praktisch gleich groß ($a_{C_2-H}^H = 8,5$ bzw 8,7 G), bei 1k dagegen erheblich größer (2) als bei 1f und 1g.

1) A.Berndt, Angew.Chem. **79**, 240 (1967)

2) A.Berndt, Tetrahedron **25**, 37 (1969)

3) L.Gilbert und R.Kreilick, J.Chem.Physics **48**, 3377 (1968)