

Chem. Ber. 118, 4627–4631 (1985)

Capto-dative Substituenteneffekte in Benzylradikalen, II¹⁾Rotationsbarriere im α -Cyan- α -methoxybenzylradikal

Hans-Gert Korth, Petra Lommes, Willi Sicking und Reiner Sustmann*

Institut für Organische Chemie der Universität-GHS Essen,
Postfach 103764, D-4300 Essen 1

Eingegangen am 25. Februar 1985

Capto-dative Substituent Effects in Benzylic Radicals, II¹⁾Rotational Barrier in α -Cyano- α -methoxybenzyl Radical

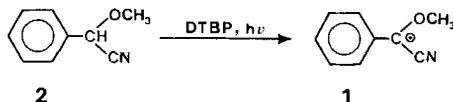
The barrier to rotation about the benzylic bond in α -cyano- α -methoxybenzyl radical was determined to $E_a = 9.8 \pm 0.8$ kcal/mol ($\log A = 12.6 \pm 0.5$) by ESR line-shape analysis in the temperature range from 30 to 80°C. Comparison with known and estimated rotational barriers in α -monosubstituted benzyl radicals indicates for this radical no special capto-dative stabilization which exceeds the additivity of the substituent effects.

Die charakteristischen Eigenschaften der gemeinsamen Wechselwirkung von Elektronendonator- und -akzeptor-Substituenten auf ein radikalisches Zentrum – von *Viehe* und Mitarbeitern²⁾ wurde hierfür der Begriff „capto-dative Radikalstabilisierung“ geprägt – hat eine Anzahl synthetischer, mechanistischer und theoretischer Untersuchungen²⁾ im Bereich der Chemie freier Radikale initiiert. Eine gesicherte Beurteilung der Nützlichkeit dieses Konzeptes für synthetische Anwendungen bedarf quantitativer Aussagen über das energetische Ausmaß einer solchen capto-dativen Radikalstabilisierung. Wir haben vor einiger Zeit gezeigt³⁾, daß die (ESR-spektroskopisch bestimmte) Höhe der Rotationsbarriere in substituierten Allylradikalen ein brauchbares Maß für die thermodynamische Stabilisierung freier Radikale durch Substituenten darstellt. Es wurde nachgewiesen, daß capto-dative Substitution in Allylradikalen zu einer zwar kleinen, aber für synthetische Anwendungen signifikanten Erniedrigung der Rotationsbarriere führt, die über einen entsprechenden Einfluß gleichartiger (Donor/Donor- bzw. Akzeptor/Akzeptor-)Substitution hinausgeht.

In der vorliegenden Arbeit haben wir diesen Ansatz auf die Bestimmung der Rotationsbarriere im α -Cyan- α -methoxybenzylradikal **1** übertragen, um Aussagen über den stabilisierenden Einfluß capto-dativer Substitution in Benzylradikalen zu gewinnen.

Ergebnisse

α -Cyan- α -methoxybenzylradikale **1** wurden durch UV-Bestrahlung einer 20proz. Lösung von α -Methoxybenzylcyanid **2** in Di-*tert*-butylperoxid (DTBP) im Hohlraumresonator des ESR-Gerätes erzeugt.



Die dem hochaufgelösten ESR-Spektrum (Abb. 1) entnommenen Kopplungskonstanten (Tab. 1) sind charakteristisch für eine coplanare Anordnung von radikalischem sp^2 -Zentrum und aromatischem Ring⁴. Die *ortho*-Wasserstoffatome zeigen bei Temperaturen unterhalb von 10°C unterschiedliche Kopplungskonstanten, was eine im Rahmen der ESR-Zeitskala fixierte planare Geometrie bestätigt.

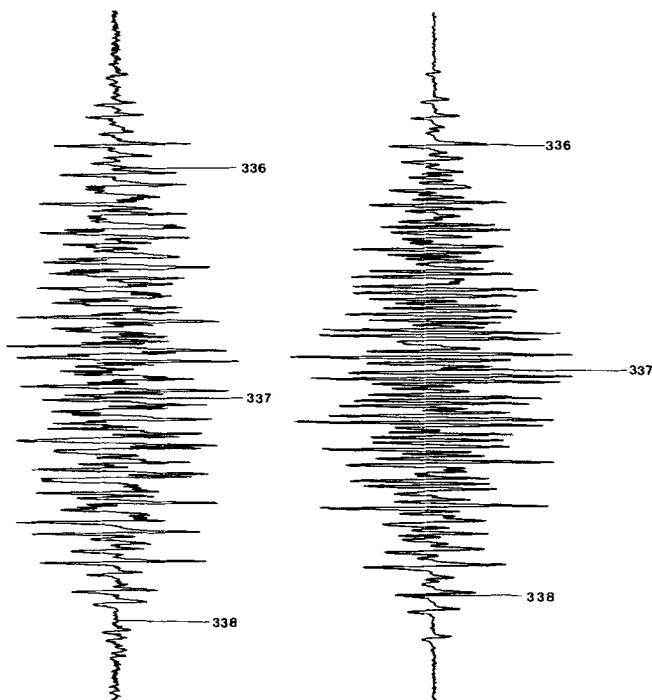


Abb. 1. ESR-Spektren des α -Cyan- α -methoxybenzylradikals **1** in Di-*tert*-butylperoxid bei -30°C (oben) und $+75^\circ\text{C}$ (unten); Feldmarkierung in mT

Tab. 1. ESR-Kopplungskonstanten (mT)^{a)} und g -Werte^{b)} des Radikals **1**^{c)}

T ($^\circ\text{C}$) ^{d)}	g	$a_{\text{H}}(p)$	$a_{\text{H}}(o)$	$a_{\text{H}}(o)$	$a_{\text{H}}(m)$	$a_{\text{H}}(\text{CH}_3)$	a_{N}
-49	2.00318	0.409	0.377	0.356	0.121 (2H)	0.192 (3H)	0.260
$+14$	2.00319	0.408	0.376	0.355	0.123 (2H)	0.185 (3H)	0.256
$+81$	—	0.408	0.366	0.366	0.125 (2H)	0.181 (3H)	0.255

^{a)} ± 0.002 mT. ^{b)} ± 0.00001 . ^{c)} In DTBP. ^{d)} $\pm 1.0^\circ\text{C}$.

Bei Temperaturerhöhung über 20°C tritt selektive Linienverbreiterung der *ortho*-Hyperfein-Komponenten ein, bis bei Temperaturen oberhalb von 80°C die *ortho*-Kopplungskonstanten infolge schneller Rotation ($k > 10^6 \text{ s}^{-1}$) der benzyliischen Gruppe äquivalent werden. Die Geschwindigkeitskonstanten der Rotation wurden durch Computer-Simulation⁵⁾ der austauschverbreiterten ESR-Spektren ermittelt; die Arrhenius-Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten liefert die Aktivierungsparameter

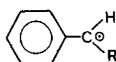
$$E_a = 9.8 \pm 0.8 \text{ kcal/mol}$$

$$\lg A = 12.6 \pm 0.5$$

bei einem Korrelationskoeffizienten der linearen Regression von 0.982.

Diskussion

Die thermodynamische Stabilisierung eines Radikals durch einen am radikalischen Zentrum befindlichen Substituenten beruht auf einer teilweisen Delokalisation der ungepaarten Spindichte auf den Substituenten^{4,6)}. Dieser Effekt sollte sich bei einem lokalisierten π -Radikal stärker auswirken als bei einem delokalisierten π -Radikal mit einer durch die Konjugation bereits reduzierten Spindichte an der Verknüpfungsstelle des Substituenten. Rotation um die benzyliche Bindung führt im Übergangszustand der Rotation (90° -Auslenkung) zu einer Entkopplung von einfach besetztem p-Orbital und aromatischem π -System, d. h. die Rotationsbarriere wird überwiegend durch die p- π -Wechselwirkung der Benzylresonanz bestimmt. Der stabilisierende Einfluß des Substituenten sollte sich folglich im Übergangszustand der Rotation stärker auswirken als im Grundzustand des Radikals; die Erniedrigung der Rotationsbarriere im Benzylradikal bei Einführung eines Substituenten entspricht somit der Differenz von Stabilisierung im Übergangszustand und Stabilisierung im Grundzustand. Um die stabilisierende Wirkung der Kombination von Cyan- und Methoxy-Substituent im Radikal **1** beurteilen zu können, muß die Rotationsbarriere von 9.8 kcal/mol mit den Werten in den entsprechenden mono- und disubstituierten (Methoxy-/Cyan-) Benzylradikalen verglichen werden. Bekannt waren bisher nur die Barrieren in den Radikalen **3**–**5**⁶⁾:



3: R = OH;	$E_a = 13.9 \pm 1.0 \text{ kcal/mol};$ $\lg A = 13.2 \pm 0.7$
4: R = CH ₃ ;	$E_a = 13.4 \pm 1.0 \text{ kcal/mol};$ $\lg A = 13.3 \pm 0.8$
5: R = CH ₂ Ph;	$E_a = 12.9 \pm 1.2 \text{ kcal/mol};$ $\lg A = 12.0 \pm 2.0$
6: R = OCH ₃	
7: R = CN	

Ein prinzipieller Mangel des Benzyl-Systems liegt in der Tatsache, daß wegen der Symmetrieeigenschaften des Grundgerüsts ESR-spektroskopisch keine Rotationsbarrieren für α,α -disubstituierte Vertreter mit identischen Substituenten bestimmt werden können, d. h. es sind ebenso wie für das unsubstituierte Benzylradikal keine Daten für Donor/Donor- und Akzeptor/Akzeptor-Systeme (jeweils identische Substituenten vorausgesetzt) zugänglich. Hierdurch wird die Aussagekraft unseres Ansatzes im vorliegenden Fall naturgemäß eingeschränkt. Die Bestimmung der Rotationsbarrieren in den zugehörigen monosubstituierten Benzylradikalen, dem α -Methoxybenzylradikal **6** und dem α -Cyanbenzylradikal **7**, war ebenfalls nicht möglich. Im ersteren Fall scheiterte die Bestimmung an meßtechnischen Problemen⁷⁾, im Fall des Radikals **7** zeigen die ESR-Spektren im Temperaturbereich von -60 bis $+100^\circ\text{C}$ äquivalente Kopplungskonstanten für die *ortho*-Wasserstoffatome (zufällige Entartung)⁸⁾. Für die Analyse der capto-dativen Stabilisierung im Radikal **1** sind wir daher auf Schätzwerte der letzteren Daten angewiesen. Die Rotationsbarriere im α -Hydroxybenzylradikal **3** kann im Rahmen des Meßfehlers als gleich mit der Rotationsbarriere im α -Methoxybenzylradikal **6** betrachtet werden. Die Stabilisierung eines delokalisierten Radikals durch eine Methoxygruppe beträgt ca. 1 – 1.5 kcal/mol^{3,9)}, so daß hieraus eine Rotationsbarriere von ca. 14 – 14.5 kcal/mol für das unsubstituierte Benzylradikal abgeleitet

werden kann. Eine Cyangruppe erniedrigt die Rotationsbarriere im Allylradikal um ca. 5.5 kcal/mol^{3,10}; unter Berücksichtigung der höheren Spindichte ($\rho = 0.74$) am benzyliischen C-Atom gegenüber einem allylischen C-Atom ($\rho = 0.63$)¹¹ läßt sich der stabilisierende Einfluß einer Cyangruppe auf die Benzyl-Rotationsbarriere zu ca. 4.5 kcal/mol abschätzen. Bei einem angenommenen additiven Substituenteneffekt von Methoxy- und Cyangruppe ist somit eine Rotationsbarriere von ca. 8.5–9.0 kcal/mol für das Radikal **1** zu erwarten.

In Anbetracht der relativ großen Fehlerspannen (± 1 kcal/mol) der zugrundeliegenden Daten ist der Näherungscharakter der vorstehenden Diskussion offensichtlich, somit ist aus der experimentellen Rotationsbarriere von 9.8 ± 0.8 kcal/mol nicht eindeutig zu folgern, ob die stabilisierende Wirkung der Substituenten additiv oder wesentlich weniger als additiv ist. Ein eindeutiger synergetischer Effekt, wie er für das Allylradikal gefunden wurde, ist jedoch mit hoher Wahrscheinlichkeit auszuschließen. Insofern ist das vorliegende Ergebnis im Einklang mit den Erkenntnissen von Rüdhardt und Mitarbeitern¹², die aufgrund thermochemischer Untersuchungen ebenfalls keine über die Additivität der Substituenteneffekte hinausgehende Stabilisierung des Radikals **1** feststellen konnten.

Experimenteller Teil

α -Methoxybenzylcyanid wurde nach Lit.¹² hergestellt und durch zweimalige Destillation unter Stickstoff gereinigt; Di-*tert*-butylperoxid wurde vor Gebrauch durch zweimaliges Filtrieren über neutrales Aluminiumoxid (Woelm) gereinigt. Die ESR-Meßlösung (20 Vol-% α -Methoxybenzylcyanid, 80 Vol-% DTBP) wurde durch einstündiges Spülen mit Reinstickstoff vom gelösten Sauerstoff befreit.

Die Messung der ESR-Spektren erfolgte an einem Spektrometer ER-420 der Fa. Bruker mit Temperiereinrichtung. Zur photolytischen Radikalerzeugung diente eine 1kW-Hg/Xe-Hochdrucklampe (Hanovia 977 B-1) mit vorgeschaltetem UG-5-Filter (Schott). Während der Messung wurde die Lösung bei langsamem Fluß (0.2 ml/min) in einer Quarz-Flachzelle (0.7 mm Plattenabstand) durch den Hohlraumresonator des ESR-Gerätes gepumpt. Die Temperatur der Lösung wurde mit einem 0.25-mm-Thermoelement in der Bestrahlungszone gemessen.

Die ESR-Spektren wurden mit Hilfe eines selbstentwickelten digitalen g -Wert-Prozessors (auf der Basis eines 16-Bit-Gleitkommaprozessors Motorola MC 68000) g -Wert-abhängig aufgenommen und an einen angeschlossenen Rechner (DEC PDP-11/34) übergeben. Die Ausgabe der abgespeicherten Spektren erfolgte anschließend auf einem Digital-Plotter (Teledata 281). Die auf diese Weise vorgenommene g -Wert-richtige Abspeicherung der digitalisierten Spektren bietet wegen der praktisch vollständigen Eliminierung von Magnetfeld- und Frequenzdrift wesentliche Vorteile gegenüber der üblichen magnetfeldabhängigen Speicherung. So ist z. B. eine Langzeit-Akkumulation von Spektren möglich, ohne daß Linienverbreiterungen zu befürchten sind.

Die manuell ermittelten Kopplungskonstanten wurden durch Simulation mit dem Programm ESREXN⁵ verfeinert, mit dem gleichen Programm erfolgte auch die Simulation der dynamischen (austauschverbreiterten) Spektren unter Vorgabe der Geschwindigkeitskonstanten für den Austausch der *ortho*-H-Atome im Radikal **1**. Die Aktivierungsparameter der Rotation ergaben sich aus der linearen Regression der so erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten unter Verwendung des Programms ACTPAR¹³.

- ¹⁾ I. Mitteil.: *L. Sylvander, L. Stella, H. G. Korth und R. Sustmann*, *Tetrahedron Lett.* **26**, 749 (1985).
- ²⁾ Übersichten: *H. G. Viehe, R. Merényi, L. Stella und Z. Janousek*, *Angew. Chem.* **91**, 982 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 917 (1979); *H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Merényi und L. Stella*, *Tetrahedron Report*, in Vorbereitung.
- ³⁾ *H. G. Korth, P. Lommes und R. Sustmann*, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 663 (1984).
- ⁴⁾ *A. Berndt*, in *H. Fischer und K. H. Hellwege, Landolt-Börnstein, Neue Serie, Bd. II/9b*, S. 543, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1977; *J. M. Dust und D. R. Arnold*, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 1221 (1983).
- ⁵⁾ *J. Heinzer*, *Mol. Phys.* **22**, 167 (1971); QCPE-Programm, Nr. 209.
- ⁶⁾ *M. S. Conradi, H. Zeldes und R. Livingston*, *J. Phys. Chem.* **83**, 2160 (1979).
- ⁷⁾ Radikal **6**⁴ wurde photolytisch aus Benzylmethylether mit *tert*-Butoxyl-Radikalen und aus (α -Brombenzyl)methylether mit Triethylsilyl-Radikalen erzeugt. In beiden Fällen konnte wegen Blasenbildung im Probenrohr nur bis ca. 150°C gemessen werden. Bis zu dieser Temperatur war keine selektive Linienverbreiterung zu beobachten.
- ⁸⁾ Radikal **7** wurde durch H-Abstraktion mit *tert*-Butoxyl-Radikalen aus Benzylcyanid erzeugt; Kopplungskonstanten (-13°C): $a = 1.529 \text{ mT (1H), } 0.526 \text{ mT (1H), } 0.441 \text{ mT (2H), } 0.146 \text{ mT (2H), } 0.231 \text{ mT (1N)}$; $g = 2.00272$.
- ⁹⁾ *H. Birkhofer, H. D. Beckhaus und C. Rüchardt*, *Tetrahedron Lett.* **24**, 185 (1983).
- ¹⁰⁾ *R. Sustmann, H. Trill, F. Vahrenholt und D. Brandes*, *Chem. Ber.* **110**, 255 (1977).
- ¹¹⁾ Nach INDO-Rechnungen an MNDO-optimierten Geometrien; *W. Müller*, Univ. Essen 1984, unveröffentlicht.
- ¹²⁾ *M. Zamkanej, J. H. Kaiser, H. Birkhofer, H. D. Beckhaus und C. Rüchardt*, *Chem. Ber.* **116**, 3216 (1983).
- ¹³⁾ *G. Binsch*, Univ. München 1969; *Angew. Chem.* **92**, 445 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 411 (1980).

[44/85]