

HYPERKONJUGATION IN VERDRILLTEN π -RADIKALEN II[†]
DEUTUNG UNERWARTET GROSSER ¹³C-ESR-KOPPLUNGSKONSTANTEN

A. Berndt

Institut für Organische Chemie der Universität Marburg/Lahn

(Received in Germany 16 September 1968; received in UK for publication 23 September 1968)

Die im Vergleich zum Anion-Radikal des Nitrobenzols 1 erheblich größeren Stickstoff-Kopplungskonstanten a^N der Anionen-Radikale sterisch gehinderter Nitroaromaten, z.B. 2, 3, und 4 (Tabelle 1), werden auf Verdrillung um die C-N-Bindung und dadurch bedingte Lokalisierung der Spindichte in der Nitrogruppe zurückgeführt (1-5). Damit in Einklang steht die exp. gefundene Abnahme der Spindichten an den C-Atomen des aromatischen Rings (1-5). Diese kleinen Spindichten im Ring lassen für die beiden ortho- bzw. meta-C-Atome ¹³C-Kopplungskonstanten durch Spinpolarisation nach Karplus und Fraenkel (6) von maximal 1,3 G - für die Alkyl-C-Atome noch kleinere Werte - erwarten (2,3,5). Gefunden wurden aber ¹³C-Konstanten von 7,6 bis 9,3 G (2,3,5) für je zwei äquivalente C-Atome, deren Position im Molekül nicht bekannt ist.

Allendoerfer und Rieger (3) hielten eine Delokalisierung des ungepaarten Elektrons aus dem π -System der Nitrogruppe in das σ -System des Benzols zu den beiden ortho-C-Atomen für den wahrscheinlichsten Mechanismus zur Deutung der unerwartet großen ¹³C-Konstanten, eine quantitative Abschätzung aber für sehr schwierig.

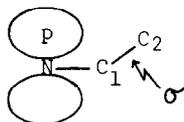
Diese π - σ -Delokalisierung ist gleichbedeutend mit C-C-Hyperkonjugation. ¹³C-Kopplungskonstanten, die auf C-C-Hyperkonjugation beruhen, lassen sich aber sehr einfach - und in Übereinstimmung mit allen experimentellen Daten - durch die bekannte Beziehung I (7) berechnen:

[†] 1.Mitteilung: cit. (9)

TABELLE 1

Kopplungskonstanten (in Gauss), Spindichten und Verdrillungswinkel (in Grad) der Anionen-Radikale einiger Nitroverbindungen

Radikal	Nitroverbindung	a^N	ρ^N	φ	^{13}C a		Lit.
					exp.	ber.	
<u>1</u>	Nitrobenzol	10,3	0,238	0	-	-	(1)
<u>2</u>	Nitrodureol	19,1	-	68	7,6	1,3 ^{a)}	(1,2)
<u>3</u>	Pentamethylnitrobenzol	20,3	0,391	72,5	7,84	ca.1,3 ^{b)}	(3,4,5)
<u>4a</u>	2.3.5.6-Tetra-isopropyl-nitrobenzol A	22,0	0,409	75	7,7	ca.1 ^{b)}	(5)
<u>4b</u>	2.3.5.6-Tetra-isopropyl-nitrobenzol B	23,6	0,428	80	9,3	ca.0 ^{b)}	(5)
<u>5</u>	[2- ^{13}C]-2.4.6-Triphenyl-nitrobenzol	13,1	0,328	55	6,5	1,25	(8)
<u>6</u>	1-tert.-Butyl-2-methyl-1-nitropropen-1	22,0	0,42	75	8,5	1,4	(9)
<u>7</u>	2-Methyl-1-nitropropen-1	11,6	0,24	0	-	-	(9)



$$a_{(C_2)}^{13C} = B \cdot (\cos^2 \theta) \cdot \rho^N \quad (I)$$

Dabei ist $B = \text{ca. } 20 \text{ G}$, θ der Winkel zwischen der Achse des p-Orbitals am Stickstoff und der Ebene durch die Atome N, C_1 und C_2 und ρ^N die Spindichte am Stickstoff. In ebenen Nitroaromaten beträgt $\theta = 90^\circ$, womit Hyperkonjugation ausgeschlossen ist. In einem um den Winkel φ um die C-N-Bindung verdrillten System beträgt $\theta = (90 - \varphi)^\circ$.

Aus den der Literatur (4,5) entnommenen berechneten Spindichten am Stickstoff ρ^N und den zugehörigen Verdrillungswinkeln φ (Tabelle 1) der Radikale 3 bis 5 erhält man mit Bez. I für die beiden ortho-C-Atome die in Tabelle 2 aufgeführten ^{13}C -Kopplungskonstanten.

a) aus den Spindichten bei cit. (1)

b) geschätzt im Vergleich zu 2

Im ESR-Spektrum von 6 erscheinen bei hoher Verstärkung Satelitenbanden (Abb.1), die auf Grund ihrer Intensität einem ^{15}N - und zwei ^{13}C -Atomen in natürlicher Konzentration zugeordnet werden müssen. Die ^{15}N -Kopplung hat erwartungsgemäß (2) den Wert $a^{15}\text{N} = 1,4 \cdot a^{14}\text{N} = 31 \text{ G}$. Die ^{13}C -Kopplung beträgt $8,5 \text{ G}$, in guter Übereinstimmung mit den unter Berücksichtigung der C-C-Hyperkonjugation berechneten Werten von $7,9$ und $9,3 \text{ G}$. Unerwartet große ^{13}C -Kopplungskonstanten[†] können also ebenso wie unerwartet große H-Kopplungskonstanten (9) auf Hyperkonjugation in verdrillten π -Radikalen zurückgeführt werden.

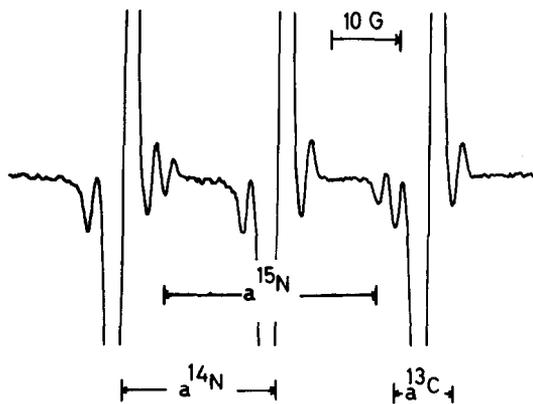


ABB. 1: ESR-Spektrum des Radikals 6 (in CH_3CN)

[†]Das unerwartet große $a^{13}\text{C} = 4,3 \text{ G}$ des Anion-Radikals des 9-Nitrotriptycens (10) wird durch Bez. I und $\rho^{\text{N}} = 0,468$ (11) zu $4,2-4,7 \text{ G}$ ($B=18-20 \text{ G}$) vorausgesagt.

LITERATUR

- 1) P.H.Rieger und G.K.Fraenkel, J.chem.Physics **39**, 609 (1963)
- 2) D.H.Geske, J.L.Ragle, M.A.Bambenek und A.L.Balch, J.Am.Chem.Soc. **86**, 987 (1964)
- 3) R.D.Allendoerfer und P.H.Rieger, ebenda **88**, 3711 (1966)
- 4) W.M.Gulick, W.E.Geiger und D.H.Geske, ebenda **90**, 4218 (1968)
- 5) T.M.McKinney und D.H.Geske, J.chem.Physics **44**, 2277 (1966)
- 6) M.Karplus und G.K.Fraenkel, ebenda **35**, 1312 (1961)
- 7) H. Lemaire, R.Ramasseul und A.Rassat, Molecular Physics **8**, 577 (1964)
- 8) K.Dimroth, R.Volland und A.Berndt, in Vorbereitung
- 9) A.Berndt, Tetrahedron, im Druck
- 10) R.H.Heller und D.H.Geske, J.Org.Chem. **31**, 4249 (1966)
- 11) F.Gerson und R.N.Adams, Helv.Chim.Acta **48**, 1539 (1965)