

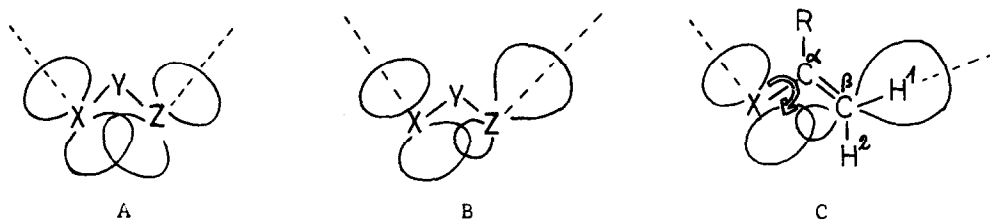
ANION-RADIKAL EINES STERISCH GEHINDERTEN 1-NITRO-1,3-DIENS
 HOMOHYPERKONJUGATION IN VERDRILLTEN π -RADIKALEN

A. Berndt

Institut für Organische Chemie der Universität Marburg (Lahn)

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

Homokonjugation (1) beruht auf der Überlappung zweier p-Orbitale nicht benachbarter Atome X und Z, Homohyperkonjugation (2) dagegen auf der Überlappung eines p-Orbitals am Atom X mit einem σ -Orbital am Atom Z:

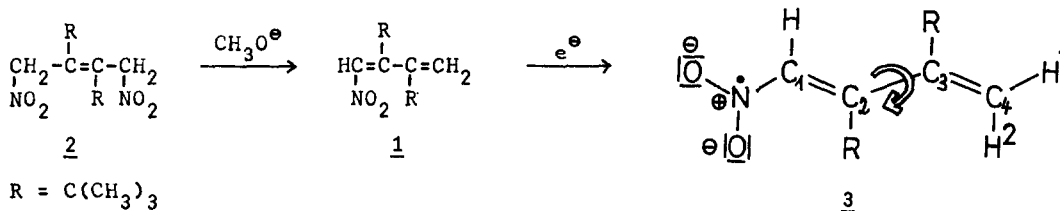


Voraussetzung für eine wirksame Überlappung ist in beiden Fällen eine W-förmige Anordnung der Orbitale (Skizze A und B). Da die geometrischen Voraussetzungen hierfür besonders gut in starren, bicyclischen Systemen verwirklicht sind, gelang der experimentelle Nachweis der Homohyperkonjugation mit Hilfe der ESR-Spektroskopie bisher ausschließlich in Bicyclen (2,3). Eine W-förmige Anordnung von p- und σ -Orbital sollte aber auch in offenkettigen π -Radikalen - z.B. des Typs C realisierbar sein, wenn die Radikale stark um die X-C $_{\alpha}$ -Bindung verdrillt sind. Diese Homohyperkonjugation in verdrillten π -Radikalen sollte sich in einer ungewöhnlichen Kopplungskonstanten a^H für H¹ bemerkbar machen.

Zur Prüfung dieser Hypothese haben wir das Anion-Radikal (im folgenden AR abgekürzt) des 1-Nitro-2,3-di-t-butyl-1,3-butadiens 1 dargestellt, das - wie das 2,3-Di-t-butyl-1,3-butadien selbst (4) - stark um die C₂-C₃-Bindung verdrillt sein sollte (C mit R = C(CH₃)₃ und X = CR=CHNO₂^{•e}).

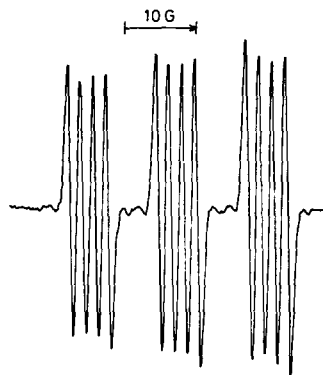
1-Nitro-2,3-di-t-butyl-1,3-butadien 1 [K_PO₃ = 56°; NMR-Spektrum (in CDCl₃, δ -Skala): Singulets bei 1,21 (9H); 1,23 (9H); 4,85 (1H); 5,30 (1H); 7,02 (1H); IR-Spektrum (Film): 1345, 1525 cm⁻¹ (NO₂); 1601, 1620 cm⁻¹ (C=C)] entsteht

neben anderen Produkten bei der Umsetzung von 1,4-Dinitro-2,3-di-t-butyl-2-buten 2 (5,6) mit NaOCH_3 in siedendem Äther (Methode cit. (7)).



Das AR 3 wird bei der elektrolytischen Reduktion von 1 in Acetonitril (Tetra-n-propyl-ammonium-perchlorat als Leitsalz) unmittelbar in der ESR-Zelle bei Spannungen von mindestens 1,2 V zwischen Pt-Blech-Kathode und Cu-Draht-Anode gebildet. Das gleiche Radikal erhält man aus 2, wenn bei Spannungen über 4 V elektrolysiert wird. Das Radikal 3 ist unter den Meßbedingungen mehrere Stunden beständig. Es kann auch in Mischungen Acetonitril/Wasser erzeugt werden, in denen die ESR-Spektren besser aufgelöst sind. Abb.1 zeigt ein ESR-Spektrum von 3 in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (70 : 30 Gew. %). Die Kopplungskonstanten der ESR-Spektren sind in der Tabelle zusammengestellt. Bei der Elektrolyse von 1-Nitro-2,3-dimethyl-1,3-butadien (1 mit $\text{R} = \text{CH}_3$) (7) konnten wir unter unseren Meßbedingungen kein Radikal nachweisen.

TABELLE

Kopplungskonstanten des Radikals 3

Lösungs- mittel		a^{N}	$a^{13\text{C}}$	$a^{\text{H}}(\text{C}_1)$	$a^{\text{H}^2}(\text{C}_4)$	$a^{\text{H}^1}(\text{C}_4)$
CH_3CN	exp.	10,0	16,4	2,8	1,7	$\leq 0,5 $ ^{a)}
	ber.	10,2 ^{b)}	16,8	1,9 ^{c)}	-2,2 ^{c)}	-2,2 ^{c)}
$\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ ^{d)}	exp.	12,3	-	3,5	1,7	$\leq 0,5 $ ^{a)}

Abb.1: ESR-Spektrum des Radikals 3 (in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$, 70/30)

a) geschätzt aus Linienbreite b) angepaßt

c) $a^{\text{H}} = -24 \cdot \rho$ d) 70/30 Gew.%

$a^H = 2,8$ G muß dem Proton an C_1 zugeordnet werden, da von den H-Kopplungskonstanten der vergleichbaren AR von 1-Nitro-1-alkenen nur die an C_1 vom Wassergehalt des Lösungsmittels abhängen (8). Damit ergibt sich der zunächst überraschende Befund, daß von den zwei Protonen H^1 und H^2 , die am gleichen π -Zentrum C_4 gebunden sind, nur eins zu einer Aufspaltung im ESR-Spektrum führt. Die Kopplungskonstante des zweiten Protons muß so klein sein, daß sie in der Linienbreite von 0,8 G verborgen bleibt. Sie kann daher nicht größer als ca. |0,5| G sein und unterscheidet sich damit erheblich von der anderen Kopplung $a^H = 1,7$ G. Üblicherweise haben Protonen, die am gleichen π -Zentrum gebunden sind, bei AR die gleiche oder nur wenig voneinander verschiedene Kopplungskonstanten: AR des 1,3-Butadiens (9): $a_{CH_2}^H = 7,617$ G (2H); AR des 2,3-Dimethyl-1,3-butadiens (9): $a_{CH_2}^H = 7,033$ und $7,241$ G; AR des Tetra-methylen-äthans (10): $a_{CH_2}^H = 7,65$ G (2H). In diesen Fällen handelt es sich um weitgehend ebene π -Radikale. Im sicherlich verdrillten Radikal 3 kann zusätzlich eine Wechselwirkung des Protons H^1 mit der Spindichte an C_2 durch Homohyperkonjugation (vergl. Skizze C) auftreten, die für die erhebliche Differenz zwischen H^1 und H^2 verantwortlich sein dürfte.

Zur Ermittlung des Verdrillungswinkels um die C_2 - C_3 -Bindung $\varphi_{2,3}$ und der Spindichte an C_4 wurde die Spindichteverteilung des Radikals 3 in CH_3CN nach dem SCF-HMO-Verfahren von McLachlan (11) berechnet. Dabei wurden die gleichen Parameter verwendet, die bei den AR der 1-Nitro-1-alkene zu befriedigender Übereinstimmung von berechneten und experimentellen Kopplungskonstanten geführt hatten (8). Variiert wurde nur der Verdrillungswinkel um die C_2 - C_3 -Bindung (in Intervallen von je 5°), bis die berechnete Stickstoff-Kopplung am besten mit dem experimentellen Wert übereinstimmte. Für $\varphi_{2,3} = 60^\circ$ ergeben sich folgende Spindichten: $\rho^O = 0,161$; $\rho^N = 0,219$; $\rho^{C_1} = -0,078$; $\rho^{C_2} = 0,432$; $\rho^{C_3} = -0,022$; $\rho^{C_4} = 0,091$. Die daraus mit den üblichen Beziehungen (s.z.B. (8)) berechneten Kopplungskonstanten sind in der Tabelle den experimentellen Daten gegenübergestellt. Die relativ große Differenz von 0,9 G zwischen berechneter und gefundener Kopplung des Protons an C_1 dürfte - wie bei den AR aller 2,2-di-substituierten 1-Nitro-1-alkene - auf Hyperkonjugation durch zusätzliche Verdrillung um die N - C_1 - oder C_1 - C_2 -Bindung beruhen (12). Die für das eine der beiden Protonen an C_4 gefundene Kopplung $a^H = 1,7$ G stimmt befriedigend mit dem berechneten Wert (-2,2 G)

überein, die fehlende, nicht aufgelöste Kopplung des anderen Protons ($\leq |0,5| G$) ist damit dem Betrag nach erheblich kleiner als auf Grund der Spindichte an C_4 zu erwarten war. Dieser Befund wird zwanglos durch die eingangs erläuterte Homohyperkonjugation in verdrillten π -Radikalen erklärt: Nach der HMO-Rechnung sind die Spindichten an C_2 und C_4 positiv. Durch Spinpolarisation (a^H und ρ haben entgegengesetzte Vorzeichen) ergibt sich für H^1 und H^2 eine Kopplung mit negativem Vorzeichen, durch Homohyperkonjugation (a^H und ρ haben das gleiche Vorzeichen (3)) erhält man für H^1 zusätzlich eine Kopplungskonstante mit positivem Vorzeichen. Beide Wechselwirkungen zusammen können für H^1 zur "unerwartet" kleinen Kopplungskonstanten führen.

LITERATUR

- 1) M.Simonetta und S.Winstein, J.Am.Chem.Soc. 76, 18 (1954)
- 2) G.A.Russell, G.W.Holland und K.Y.Chang, ebenda 89, 6629 (1967)
- 3) H.Lemaire, A.Rassat und P.Rey, Chem.Physics Letters 2, 573 (1968)
- 4) H.Wynberg, A.de Groot und D.W.Davies, Tetrahedron Letters 1963, 1083
- 5) H.J.Backer, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas, 58, 643 (1939)
- 6) A.Berndt, Angew.Chem. 1969, im Druck
- 7) E.S.Lipina, V.V.Perekalin und Y.S.Bobovich, Zh.Obs.Khim 34, 3640 (1964)
C.A. 62, 8989 (1965)
- 8) A.Berndt, Tetrahedron 25, 37 (1969)
- 9) D.H.Levy und R.J.Myers, J.chem.Physics 41,1062 (1964); 44, 4177 (1966)
- 10) N.L.Bauld und G.R.Stevenson, J.Am.Chem.Soc. 91, 3675 (1969)
- 11) A.D.McLachlan, Molecular Physics 3, 233 (1960)
- 12) A.Berndt, unveröffentlicht