

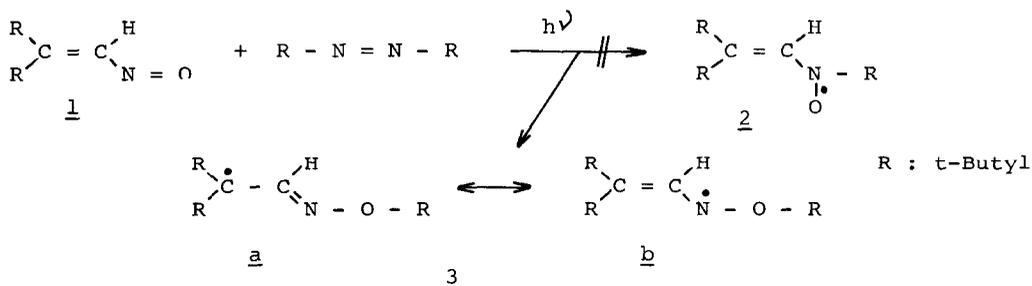
EIN N-ALKOXY-N-VINYLAMINO-RADIKAL UNGEWÖHNLICHER STABILITÄT

W. Ahrens, K. Wieser und A. Berndt *

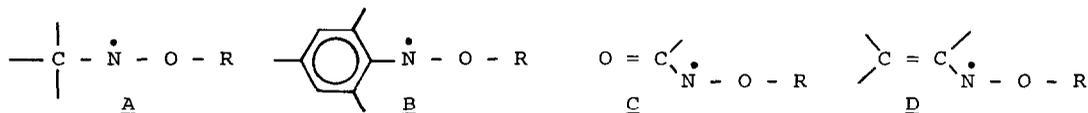
Fachbereich Chemie der Universität 355 Marburg, Lahnberge

(Received in Germany 15 May 1973; received in UK for publication 6 July 1973)

Beim Belichten ¹⁾ einer Lösung von 2,2-Di-t-butyl-1-nitroso-äthylen 1 ²⁾ und 2,2-Azoisobutan in Benzol erhielten wir statt des erwarteten t-Butyl-nitroxids 2 das N-t-Butoxy-N-(β,β-di-t-butyl)-vinylamino-Radikal 3.



Im Gegensatz zu den kürzlich beschriebenen N-Alkoxy-N-alkylamino-Radikalen A ³⁾, N-Alkoxy-N-arylamino-Radikalen B ^{4,5)} und N-Alkoxy-N-acylamino-Radikalen C ⁶⁾ waren N-Alkoxy-N-vinylamino-Radikale D bisher nicht bekannt.



Die Bildung von 3 entspricht der Bildung von Radikalen der Klasse B aus dem sterisch gehinderten 2,4,6-Tri-t-butyl-nitrosobenzol und sterisch anspruchsvollen Alkyl-Radikalen ⁴⁾. Während Radikale des Typs A nur bei kontinuierlicher Erzeugung bzw. in einer Matrix untersucht werden konnten und für Radikale des Typs B Lebenszeiten von einigen Stunden gefunden wurden, ist 3 unter Ausschluß von Sauerstoff bei Raumtemperatur monatelang stabil. ⁷⁾ Das Spektrum des Radikals 3 ist in Abb. 1a wiedergegeben. Aufgrund der dem Spektrum zu entnehmenden Kopplungskonstanten $a^{\text{N}} = 9,2 \text{ G (1N)}$ und $a^{\text{H}} = 3,5 \text{ G (1H)}$

kann nicht zwischen 3 und dem isomeren Alkylvinylnitroxid 2, das beim Angriff des t-Butylradikals am Stickstoff entstände, entschieden werden. Die Konstitution 3 folgt aber eindeutig aus dem g-Faktor $g = 2,0039 \pm 0,0001$ ⁸⁾, der im Bereich der Radikale B (2,0033 - 2,0041) ^{4,5)} und eindeutig außerhalb des für Alkyl-aryl ⁹⁾- und Alkyl-vinyl ¹⁰⁾-nitroxide charakteristischen Bereichs (2,0054 - 2,0057) liegt.

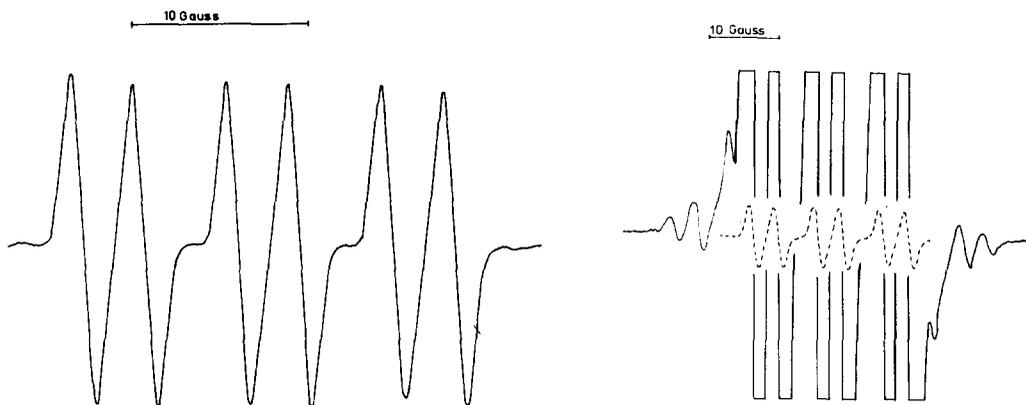


Abb. 1: a) ESR-Spektrum des Radikals 3 in Benzol bei 25° C b) das gleiche Spektrum bei hoher Verstärkung; gestricheltes Spektrum: Amplitude auf 1/100 verkleinert.

Infolge der ungewöhnlichen Stabilität des Radikals 3 werden bei höherer Verstärkung im ESR-Spektrum Satellitenbanden von ¹³C in natürlicher Konzentration sichtbar (Abb. 1b). Die relative Intensität der Satellitensignale zu den abgeschnittenen Hauptsignalen ergibt sich durch Vergleich mit dem gestrichelt gezeichneten Spektrum, das bei einer um den Faktor 100 verminderten Amplitude aufgenommen wurde. Berücksichtigt man, daß das zweitäußere Signal im Abstand 3,5 G, also im Abstand der Protonenkopplungskonstanten, vom äußeren Signal erscheint, die Hälfte seiner Intensität also zum Spektrum des äußeren Signals gehört, so folgt aus den Intensitäten der beiden äußeren Satellitensignale relativ zu den Hauptsignalen, daß die zugehörigen ¹³C-Kopplungskonstanten $a^C = 22,7$ G und $a^C = 15,7$ G je einem C-Atom zuzuordnen sind. Beim verbleibenden

größten Satellitensignal muß aufgrund seiner Nähe zum Hauptsignal und der grossen Linienbreite (1,4 G) aller Signale, mit größeren Abweichungen von der theoretischen Intensität gerechnet werden. Eine Computer-Simulation ergibt, daß die ^{13}C -Kopplungskonstante $a^{\text{C}} = 6,0 \text{ G}$ von sechs äquivalenten C-Atomen herrührt. Wir ordnen diese Konstante daher den sechs Methyl-C-Atomen der t-Butylgruppen am β -C-Atom der Vinylgruppe zu. Da ^{13}C -Kopplungskonstanten von Methyl-C-Atomen einer t-Butylgruppe der Spindichte ρ_{C_i} am C-Atom i , das diese t-Butylgruppe

$$a_{\text{C}_i-\text{C}(\text{CH}_3)_3}^{\text{C}} = 9,5 \cdot \rho_{\text{C}_i} \quad (1)$$

trägt, direkt proportional sind ¹¹⁾, ergibt sich die Spindichte am β -C-Atom der Vinylgruppe zu $\rho_{\beta} = 0,63$. Von den beiden ^{13}C -Kopplungskonstanten für je ein C-Atom ordnen wir die größere ($a^{\text{C}} = 22,7 \text{ G}$) dem β -C-Atom zu ¹²⁾, da aus ihr mit Hilfe der Karplus-Fraenkel-Beziehung (2) ¹³⁾ praktisch die gleiche Spindichte ($\rho_{\beta} = 0,62$) ¹⁴⁾ wie aus $a^{\text{C}} = 6,0 \text{ G}$ für das β -C-Atom erhalten wird:

$$a^{\text{C}} = (- 12,7 + \sum Q_{\text{C-X}}^{\text{C}}) \cdot \rho + \sum Q_{\text{X-C}}^{\text{C}} \cdot \rho_{\text{X}} \quad (2)$$

Unter Verwendung der von Karplus und Fraenkel vorgeschlagenen Parameter $Q_{\text{C-C}}^{\text{C}} = 14,4 \text{ G}$ und $Q_{\text{C}'-\text{C}}^{\text{C}} = - 13,9 \text{ G}$, sowie $Q_{\text{C-C}(\text{CH}_3)_3}^{\text{C}} = + 16 \text{ G}$ ¹⁶⁾ folgt:

$$22,7 = 33,7 \cdot \rho_{\beta} - 13,9 \cdot \rho_{\alpha}$$

Die Spindichte am α -C-Atom ρ_{α} ergibt sich aus $a^{\text{H}} = 3,5 \text{ G}$ und der McConnell-Beziehung (3) ¹⁷⁾

$$a^{\text{H}} = Q_{\text{C}_i-\text{H}}^{\text{H}} \rho_{\text{C}_i} \quad (3)$$

mit dem für Neutralradikale üblichen $Q_{\text{C-H}}^{\text{H}} = - 27 \text{ G}$ zu $|\rho_{\alpha}| = 0,13$. In Analogie zum Allyl-Radikal muß ρ_{α} ein negatives Vorzeichen zugeordnet werden. Die Summe der Spindichten an N und O im Radikal 3 errechnet sich aufgrund der Normalisierungsbedingung $\sum \rho = 1$ zu $\rho_{\text{N}} + \rho_{\text{O}} = 0,5$.

In N-Alkoxy-N-vinylamino-Radikalen, die - in Analogie zur Bezeichnung N-Alkoxy-anilino-Radikale für Systeme B - auch N-Alkoxy-enamino-Radikale genannt werden können, ist das ungepaarte Elektron also erheblich - entsprechend einer starken Beteiligung der Grenzformel a - in die Vinylgruppe hinein delokalisiert

Die ungewöhnliche Stabilität von 3 dürfte zu einem wesentlichen Teil auf der sterischen Abschirmung der hohen Spindichte am β -C-Atom durch die beiden t-Butylgruppen beruhen. Eine ähnliche stabilisierende Wirkung hatten wir bereits beim ersten ohne jede Delokalisierung bei Raumtemperatur beständigen Kohlenstoff-Radikal ¹⁸⁾ beobachtet.

Danksagung: Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung, den Chemischen Werken Hüls und der Deutschen Shell AG für Sachspenden.

Literaturzitate und Fußnoten

- 1) Die Komponenten wurden in einem evakuierten ESR-Röhrchen ca. 10 sec mit einem Hg-Hochdruckbrenner (Hanau TQ 150) belichtet.
- 2) K. Wieser und A. Berndt, in Vorbereitung
- 3) P. Smith und W.M. Fox, *Canad.J.Chem.* 47, 2227 (1969); W.C. Danen und Ch. T. West, *J.Amer.Chem.Soc.* 93, 5582 (1971); Z. Ciecierska-Tworek, G.B. Birrell und O.H. Griffith, *J.Chem.Phys.* 56, 1001 (1972)
- 4) S. Terabe und R. Konaka, *J.Chem.Soc.Perkin II*, 369 (1973)
- 5) N. Negoita, R. Baican und A.T. Balaban, *Tetrahedron Letters*, 1877 (1973)
- 6) T. Koenig, J.A. Hoobler und W.R. Mabey, *J.Amer.Chem.Soc.* 94, 2514 (1972)
- 7) für die Radikale C liegen keine näheren Angaben über die Lebensdauer vor.
- 8) Relativmessung gegen Perylen-Kation-Radikal im ESR-Doppelhohlraumresonator
- 9) S. Terabe und R. Konaka, *J.Chem.Soc.Perkin II*, 2163 (1972)
- 10) W. Ahrens, K. Wieser und A. Berndt, in Vorbereitung
- 11) H. Lemaire, A. Rassat, P. Servoz-Gavin und G. Berthier, *J.Chim.Phys.* 49, 1247 (1962)
- 12) die verbleibende Kopplungskonstante $a^C = 15,7$ G muß dann dem α -C-Atom zugeordnet werden
- 13) M. Karplus und G.K. Fraenkel, *J.Chem.Phys.* 35, 1312 (1961)
- 14) mit den kürzlich vorgeschlagenen G - π -Parametern von Strom, Underwood und Jurkowitz ¹⁵⁾ ergibt sich $\rho_\beta = 0,55$
- 15) E.Th. Strom, G.R. Underwood und D. Jurkowitz, *Molecular Physics* 24, 901 (1972)
- 16) M. Broze und Z. Luz, *J.Chem.Phys.* 51, 749 (1969)
- 17) H.M. McConnell, *J.Chem.Phys.* 24, 746 (1956)
- 18) A. Berndt, *Tetrahedron* 25, 37 (1969)