

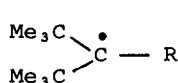
UNGEWOEHNLICH STABILE ALKYL-RADIKALE MIT β -PROTONEN

K. Schreiner und A. Berndt ⁺

Fachbereich Chemie der Universität, 355 Marburg, Lahnberge

(Received in Germany 25 June 1973; received in UK for publication 17 July 1973)

Eine soeben erschienene Publikation ¹⁾ über die Di- und Tri-*t*-butylmethyl-Radikale 1a und 1b veranlaßt uns, eigene Ergebnisse an ähnlichen Radikalen mitzuteilen. Als ersten Vertreter ungewöhnlich stabiler Radikale, in denen das ungepaarte Elektron an einem C-Atom lokalisiert ist, hatten wir bereits 1969 das Radikal 1c erhalten ²⁾.



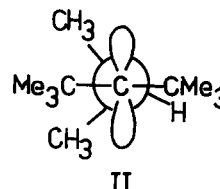
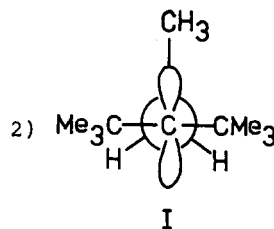
1a: R = H ¹⁾

1b: R = CMe₃ ¹⁾

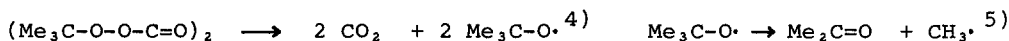
1c: R = C(Me)=NO₂ ²⁾

1d: R = CH₂-CH₃

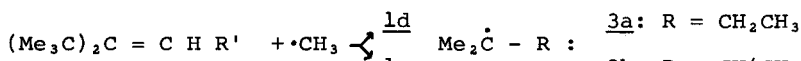
1e: R = CH(CH₃)₂



Im Rahmen weiterer Untersuchungen über Radikale, die durch geminale *t*-Butylgruppen an Positionen hoher Spindichte stabilisiert werden ³⁾, haben wir bei der Umsetzung der Alkene 2a und 2b mit *t*-Butyl-peroxy-oxalat in Benzol bei 50° (2a) bzw. 70° C (2b) die Radikale 1d (1,1-Di-*t*-butyl-1-propyl) und 1e (1,1-Di-*t*-butyl-1-isobutyl) erhalten:



2a : R' = H



2b : R' = CH₃

3a: R = CH₂CH₃

3b: R = CH(CH₃)₂

Die für Alkyl-Radikale ungewöhnlich hohen Untersuchungstemperaturen und die Tatsache, daß die ähnlichen Radikale 3a ⁶⁾ und 3b unter den gleichen Bedingungen ESR-spektroskopisch nicht nachweisbar sind, sprechen für eine ungewöhnliche Stabilität der Radikale 1d und 1e. Diese ist besonders bemerkenswert wegen der - im Gegensatz zu 1a - 1c - bei 1d und 1e vorhandenen β -Protonen, die Disproportionierungs-Reaktionen ermöglichen, wodurch allgemein die Stabilität von Radikalen herabgesetzt wird.

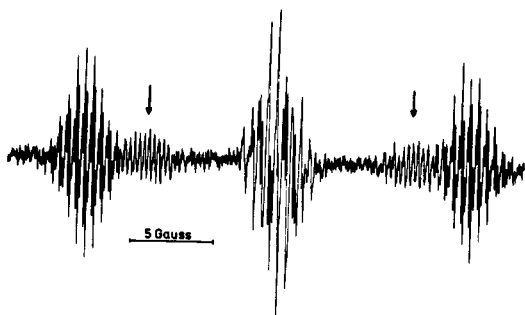


Abb. 1: ESR-Spektrum des Radikals ld in Benzol bei 50° C. Die Pfeile weisen auf 2 Signalgruppen eines bisher nicht identifizierten Radikals, die dritte Gruppe ist der mittleren Gruppe des Spektrums von ld überlagert.

Das ESR-Spektrum von ld (Abb. 1) läßt sich rekonstruieren mit $a_{\text{CH}_2}^{\text{H}} = 11,1$, $a_{\text{CH}_3}^{\text{H}} = 0,10$ und $a_{\text{C}(\text{CH}_3)_3}^{\text{H}} = 0,48$ G. Diese Kopplungskonstanten beweisen zusammen mit dem g-Faktor, $2,0025 \pm 0,0002$, die Konstitution des Radikals ld. Für le findet man $g = 2,0026$, $a_{\text{CH}}^{\text{H}} = 2,7$ und $a_{\text{C}(\text{CH}_3)_3}^{\text{H}} = 0,54$ G.

Die Konformation der Radikale ld und le läßt sich mit Hilfe der Bez. $a_{\text{C}_{\beta}\text{-H}}^{\text{H}} = B^{\text{H}} \cdot \rho \cdot \cos^2 \theta$ ($\theta =$ Torsionswinkel zwischen p- und $\text{C}_{\beta}\text{-H}$ -Orbital) ermitteln, da $B^{\text{H}} \cdot \rho$ über $a_{\text{CH}_3}^{\text{H}} = 22,8$ G des ähnlichen Radikals 3a ⁶⁾ mit frei rotierenden Methylgruppen ($\cos^2 \theta = 0,5$) zu 45,6 G berechnet werden kann. Mit $\theta = 60^\circ$ (ld) und $\theta = 76^\circ$ (le) erhält man Winkel, die gut mit denjenigen übereinstimmen, die bei maximalem Abstand der t-Butyl- und Methyl-Gruppen zu erwarten sind (60° bzw. 90° entsprechend Konformation I bzw. II). Diese Konformationen dürften Disproportionierungen erschweren, da das bei der Abspaltung des $\beta\text{-H}$ entstehende Orbital erst nach - sterisch behinderter - Rotation um 60 bzw. 76° voll mit dem vorhandenen p-Orbital überlappen kann. Für die ungewöhnliche Stabilität von ld und le dürften also neben sterischen auch stereoelektronische Faktoren verantwortlich sein.

Danksagung: Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literaturhinweise und Fußnoten

- 1) G.D. Mendenhall und K.U. Ingold, J.Amer.Chem.Soc. 95, 3422 (1973)
- 2) A. Berndt, Tetrahedron 25, 37 (1969), speziell S. 51 unten
- 3) W. Ahrens, K. Wieser und A. Berndt, Tetrahedron Letters 1973, im Druck
- 4) P.D. Bartlett, E.P. Benzing und R.E. Pincock, J.Amer.Chem.Soc. 82, 1762 (1960)
- 5) M. Szwarc und J.S. Roberts, J.Chem.Phys. 18, 561 (1950)
- 6) P.J. Krusic und J.K. Kochi, J.Amer.Chem.Soc. 93, 846 (1971)
- 7) C. Heller und H.M. McConnell, J.Chem.Phys. 32, 1535 (1960)