

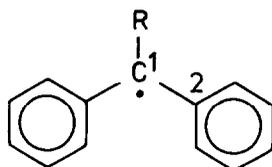
ESR-SPEKTRUM DES 1,1-DIPHENYL-1-ÄTHYL-RADIKALS

K. Schreiner und A. Berndt

Fachbereich Chemie der Universität, 355 Marburg, Lahnberge

(Received in Germany 22 June 1973; received in UK for publication 17 July 1973)

Im Rahmen unserer Untersuchungen¹⁻³⁾ über "unerwartet große" bzw. "unerwartet kleine" ESR-Kopplungskonstanten interessierten wir uns für die Ursache der mit 8,36 G unerwartet kleinen Kopplungskonstanten des Protons an C₁ des Diphenylmethyl-Radikals 1a⁴⁾.



1a: R = H

1b: R = CH₃

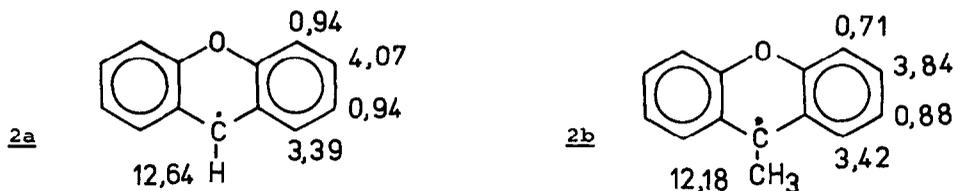
1c: R = CH₂CH₃

Nach Spindichteberechnungen^{4,5)} und Ergebnissen an ortho-substituierten Diphenylmethyl-Radikalen⁶⁾ war ein Wert von ca 14-16 G zu erwarten. Von den beiden möglichen Ursachen - Abweichung von der sp²-Hybridisierung bzw. Hyperkonjugation in verdrehten π-Radikalen^{1b)} - war die erste durch ¹³C-Markierung ausgeschlossen worden⁷⁾. Wir haben untersucht, ob der andere Mechanismus - entsprechend dem zweiten Term der Bez. (1)^{1b)} -

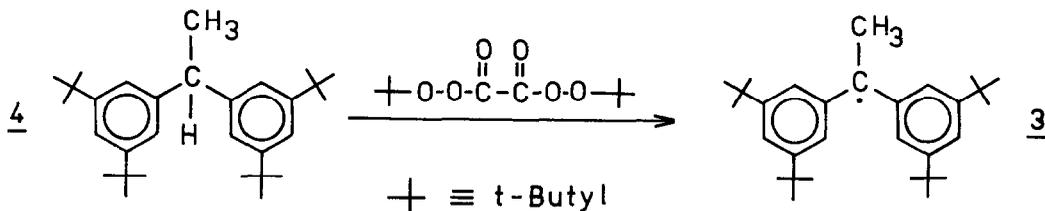
$$a_{C_1-H}^H = -27 \cdot \rho_{C_1} + 2 \cdot B_V^H \cdot \cos^2 (90 - \varphi) \rho_{C_2} \quad (1)$$

(φ : Verdrehungswinkel, $B_V^H = 80 \pm 20$ G^{1b)})

über eine unerwartet große positive Spindichte an C₂ für die kleine Kopplungskonstante des Protons an C₁ verantwortlich sein kann. Da der Ersatz eines Protons durch eine Methylgruppe nur einen geringen Einfluß auf die Spindichteverteilung eines Radikals hat⁸⁾, sollten die für $a_{C_1-H}^H$ entscheidenden Spindichten ρ_{C_1} und ρ_{C_2} am 1,1-Diphenyl-1-äthyl-Radikal 1b ermittelt und auf 1a übertragen werden. Die Berechtigung für dieses Vorgehen ergibt sich besonders anschaulich aus den sehr ähnlichen Kopplungskonstanten der nahe verwandten "planaren Diphenylmethyl-Radikale" 2a und 2b⁵⁾.



Das nach Ziegler ¹⁰⁾ sehr unbeständige Radikal 1b erhielten wir - analog zur Erzeugung von 1c ¹¹⁾ - durch Thermolyse seines Dimeren in Toluol bei 95° C. Aus dem ESR-Spektrum des Radikals 1b (Abb. 1a) läßt sich $a_{\text{CH}_3}^{\text{H}} = 15,6$ G direkt ablesen, die Kopplungskonstanten der Ringprotonen ergeben sich aus dem gespreizten Tieffeld-Viertel des Spektrums (Abb. 1b) zu $a_{\text{O}}^{\text{H}} = 3,19$, $a_{\text{m}}^{\text{H}} = 1,30$ und $a_{\text{p}}^{\text{H}} = 3,47$ G. Für das 1,1-Bis-(3,5-di-t-butylphenyl)-1-äthyl-Radikal 3 fanden wir (Abb. 2) $a_{\text{CH}_3}^{\text{H}} = 15,4$ und $a_{\text{O,p}}^{\text{H}} = 3,25$ G (Linienbreite 0,35 G). 3 erhielten wir aus dem Kohlenwasserstoff 4 durch Abstraktion von H-Atomen mittels t-Butoxy-Radikalen, die durch Thermolyse von t-Butyl-peroxyoxalat in Benzol bei 40° C erzeugt wurden.



Die für 1b ermittelten Kopplungskonstanten ähneln stark den Werten, die für ortho-substituierte Diphenylmethyl-Radikale ⁶⁾ gefunden wurden. Die Aehnlichkeit von $a_{\text{C}_1-\text{CH}_3}^{\text{H}}$ mit $a_{\text{C}_1-\text{H}}^{\text{H}}$ beruht auf der Aehnlichkeit der Beträge der Proportionalitätskonstanten der Bez. (2) ¹²⁾ und (3) ¹³⁾.

$$a_{\text{C}_1-\text{H}}^{\text{H}} = -27 \cdot \rho_{\text{C}_1} \quad (2) \qquad a_{\text{C}_1-\text{CH}_3}^{\text{H}} = +29,3 \cdot \rho_{\text{C}_1} \quad (3)$$

Mit Hilfe dieser Beziehungen ergeben sich aus den Kopplungskonstanten von 1b die Spindichten $\rho_1 = 0,538$, $\rho_o = 0,118$, $\rho_m = -0,048$ und $\rho_p = 0,129$, aus denen sich über die Normierungsbedingung $\sum \rho = 1$ die Spindichte an C_2 zu $\rho_2 = -0,038$ berechnen läßt. Die so erhaltenen Spindichten stimmen gut mit nach SCF-HMO-Rechnungen ermittelten Werten ⁵⁾ überein ($\rho_1 = 0,548$, $\rho_o = 0,131$, $\rho_m = -0,047$, $\rho_p = 0,121$). Statt der - zur Erklärung der unerwartet kleinen Kopplungskon-

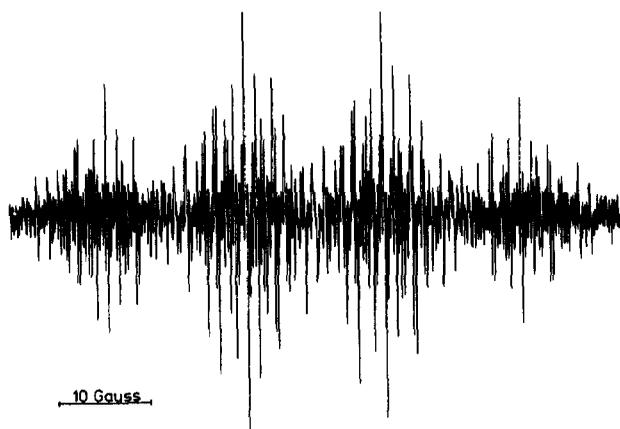


Abb. 1a:
ESR-Spektrum des 1,1-Di-
phenyl-1-äthyl-Radikals in
Toluol bei 95° C

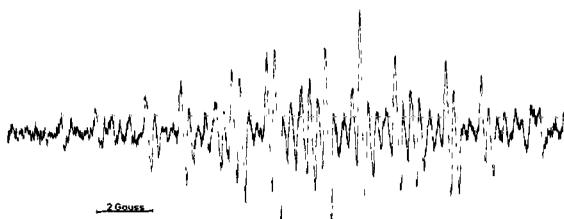


Abb. 1b:
Gespreiztes Tieffeld-Viertel
des Spektrums der Abb. 1a

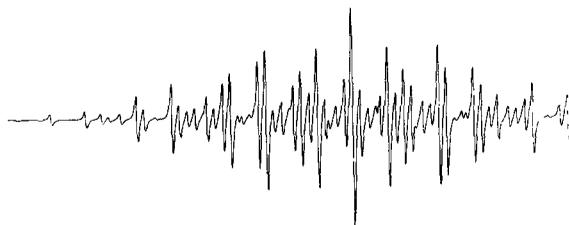


Abb. 1c:
Computer-Simulation zu Abb.
1b mit $a_{\text{O}}^{\text{H}} = 3,19$, $a_{\text{m}}^{\text{H}} = 1,30$
und $a_{\text{p}}^{\text{H}} = 3,47$ G, Linienbreite
0,08 G

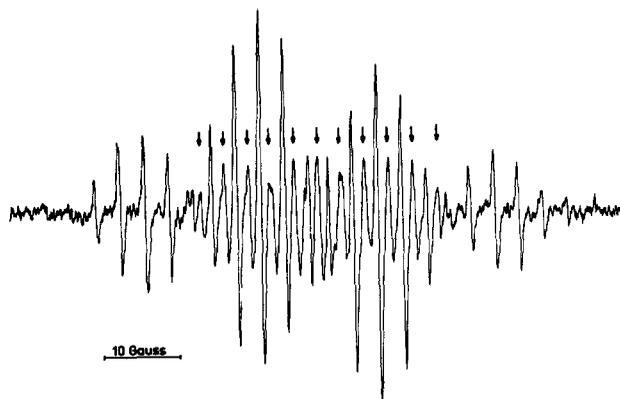


Abb. 2:
ESR-Spektrum des Radikals 3
in Benzol bei 40° C. Die Pfei-
le weisen auf Signale zusätz-
licher Radikale unbekannter
Struktur

stanten von lb durch Hyperkonjugation in verdrillten π -Radikalen notwendigen - unerwartet großen positiven Spindichte wird also für C_2 eine erwartet kleine negative Spindichte gefunden. Damit ist auch der zweite Mechanismus zur Deutung der unerwartet kleinen Kopplungskonstanten von 8,36 G experimentell ausgeschlossen. Beim Diphenylmethyl-Radikal muß also entweder ein neuartiger, dritter Mechanismus wirksam sein, oder das als Diphenylmethyl publizierte Radikal muß eine andere Struktur haben ¹⁴⁾. Neugebauer und Groh ¹⁵⁾ haben kürzlich die tatsächliche Struktur des Radikals mit $a^H = 8,36$ G aufgeklärt. Unser Interesse konzentrierte sich dagegen auf die erstmalige Darstellung eines echten, in ortho-Stellung unsubstituierten Diphenylmethyl-Radikals, über die in der nachfolgenden Mitteilung ¹⁶⁾ berichtet wird.

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

Literaturhinweise und Fußnoten

- 1) A. Berndt a) Tetrahedron Letters, 5439 (1968), b) Tetrahedron 25, 37 (1969)
c) Tetrahedron Letters, 177 (1970)
- 2) A. Berndt, K. Dimroth und R. Volland, Tetrahedron 25, 4379 (1969)
- 3) K. Schreiner, A. Berndt und F. Bär, Molecular Physics, im Druck
- 4) D.R. Dalton und S.A. Liebman, J.Amer.Chem.Soc. 91, 1194 (1969)
- 5) M.D. Sevilla und G. Vincow J.Phys.Chem. 72, 3635, 3647 (1968)
- 6) J. De Jong, K.H. Fleurke und R. van Hardeveld, Rec.Trav.Chim.Pays-Bas 85, 284 (1966); H.R. Falle und F.C. Adam, Canad.J.Chem. 44, 1387 (1966);
W. Theilacker und F. Koch, Chem. Ber. 102, 2020 (1969)
- 7) D.R. Dalton und S.A. Liebman, Tetrahedron 26, 3265 (1970), J.Magn.Res. 10, 85 (1973)
- 8) Ausnahmen treten nur bei entarteten Orbitalen ⁹⁾ oder extrem starker sterischer Hinderung lb) auf, beides liegt bei lb nicht vor.
- 9) J.R. Bolton, J.Chem.Phys. 41, 2455 (1964)
- 10) K. Ziegler, Liebigs Ann. Chem. 551, 127 (1942)
- 11) J. Tino, E. Borsig und J. Pilar, Coll.Czech.Chem.Comm. 34, 66 (1969)
- 12) H.M. McConnell, J.Chem.Phys. 24, 746 (1950)
- 13) R.H. Fessenden und R.W. Schuler, J.Chem.Phys. 39, 2147 (1963)
- 14) K. Schreiner, Diplomarbeit, Fachbereich Chemie der Universität Marburg, September 1972.
- 15) F.A. Neugebauer und W.R. Groh, Tetrahedron Letters, 1005 (1973)
- 16) A.R. Bassindale, A.J. Bowles, A. Hudson, R.A. Jackson, K. Schreiner und A. Berndt, Tetrahedron Letters (1973)