

ZUR STEREOCHEMIE VON ALLENYL-RADIKALEN

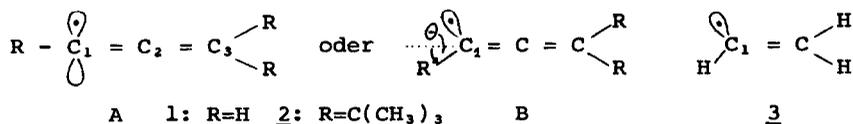
^{13}C -ESR-KOPPLUNGSKONSTANTEN DES TRI-TERT-BUTYL-ALLENYLS

W. Ahrens, K. Wieser und A. Berndt ^x

Fachbereich Chemie der Universität, 355 Marburg, Lahnberge

(Received in Germany 24 February 1975; received in UK for publication 11 March 1975)

Anhand der ^1H -ESR-Kopplungskonstanten des Allenyl-Radikals 1^{1,2)} konnte nicht entschieden werden, ob das C_1 -Atom eine dem Vinyl-Radikal 3³⁾ ähnliche Hybridisierung B (σ -Radikal) oder eine reine sp -Hybridisierung A (π -Radikal) aufweist.



Experimentell eindeutig sollten sich A und B anhand der ^{13}C -Kopplungskonstanten des C_1 -Atoms unterscheiden lassen¹⁾, da der s -Charakter des Radikalorbitals sich über direkten Fermikontakt in relativ großen ^{13}C -Kopplungskonstanten (Vinyl-Radikal: $a_{\text{C}_1}^{\text{C}} = 107,6 \text{ G}$)³⁾ zu erkennen gibt.

Im Rahmen unserer Untersuchungen an sterisch stabilisierten Radikalen⁴⁾ konnten wir jetzt am Tri-tert-butyl-allenyl-Radikal 2 erstmals ^{13}C -Kopplungskonstanten eines Allenyl-Radikals ermitteln. 2 wurde durch Abstraktion von Br- oder Cl-Atomen mittels photochemisch erzeugter Triäthylsilyl⁵⁾ bzw. Trimethylstannyl-Radikalen aus Tri-tert-butylbrom- bzw. -chlorallen⁶⁾ direkt in der ESR-Meßzelle bei -40° in Cyclopentan erzeugt. Unter diesen Bedingungen hat 2 eine Lebensdauer von einigen Sekunden. Das ESR-Spektrum (Abb.1) läßt sich simulieren mit $a^{\text{H}} = 0,35 \text{ G}$ (18H) und $a^{\text{H}} = 0,33 \text{ G}$ (9H). Den bei 100facher Verstärkung erhaltenen Satellitenspektren lassen sich eindeutig ^{13}C -Kopplungskonstanten von 32,2, 21,9 und 17,3 G für je ein C-Atom entnehmen. Durch Vergleich mit den ^{13}C -Kopplungskonstanten des 1,1,3-Tri-tert-butyl-allyl-Radikals 4 ($a_{\text{C}_1}^{\text{C}} = 26,1 \text{ G}$, $a_{\text{C}_2}^{\text{C}} = 16,9 \text{ G}$, $a_{\text{C}_3}^{\text{C}} = 21,0 \text{ G}$)⁷⁾ ordnen wir die a^{C} -Werte von 2 in der genannten Reihenfolge C_3 , C_1 und C_2 (s.A) zu. Die Kopplungskonstanten der zweifach tert-butyl-

substituierten sp^2 -C-Atome von 2 und 4 stehen dann im gleichen Verhältnis zueinander wie die a^H -Werte der entsprechenden unsubstituierten Radikale (18,9/14,4). $a_{C_1}^C$ des Radikals 2 ist also praktisch genau so groß wie die Kopplungskonstante des entsprechenden C-Atoms des π -Radikals 4 und ganz erheblich kleiner als für ein σ -Radikal des Typs B zu erwarten ist. Die trotz geringerer Spindichte an C_1 von 2 gegenüber C_3 von 4 geringfügig größere ^{13}C -Kopplungskonstante von C_1 dürfte auf unterschiedlicher π - σ -Spinpolarisation ($Q_{sp}^C > Q_{sp^2}^C$) beruhen⁸⁾, die auch in $Q_{sp}^H > Q_{sp^2}^H$ ²⁾ zum Ausdruck kommt. Tri-tert-butyl-allenyl hat also eindeutig die Struktur A eines π -Radikals. Da für Winkel θ der Größenordnung wie bei 3 in 2 praktisch keine sterische Hinderung zwischen den tert-Butylgruppen an C_1 und C_3 auftritt, dürften auch die weniger stark substituierten Allenyl-Radikale wie 1 die lineare Struktur A haben.

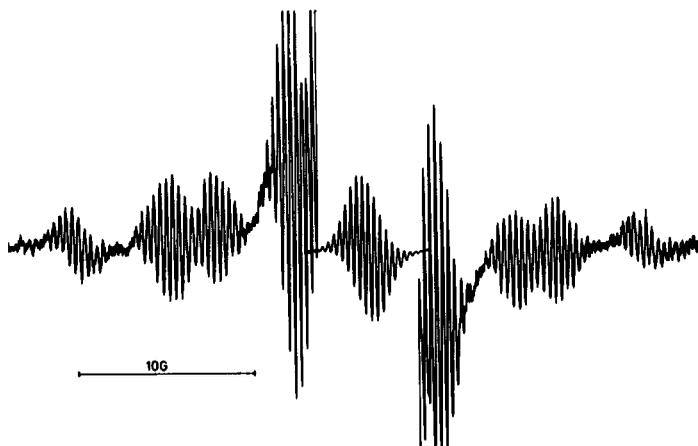


Abb.1: ESR-Spektrum des Radikals 2 in Cyclopentan bei $-40^\circ C$ (Mitte) und ^{13}C -Satellitenspektrum bei 100facher Verstärkung

Danksagung: Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung, W.A. der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Promotionsstipendium.

Literatur:

- 1) J.K.Kochi und P.J.Krusic, J.Amer.Chem.Soc. 92, 4110 (1970)
- 2) H.G.Benson, A.J.Bowles, A.Hudson u. R.A.Jackson, Mol.Phys. 20, 713 (1971)
- 3) R.W.Fessenden, J.Phys.Chem. 71, 74 (1967)
- 4) A.Berndt, Tetrahedron 25, 37 (1969); W.Ahrens u. A.Berndt, Tetrahedron Lett. 3141 (1973); 3741 (1974); K.Schreiner u. A.Berndt, Angew.Chem. 86, 131 (1974); H.Regenstein u. A.Berndt, ebenda 86, 132 (1974)
- 5) H.Hudson und R.A.Jackson, Chem.Comm. 1323 (1969)
- 6) J.K.Crandall, W.W.Conover, J.B.Comin und W.H.Machleder, J.Org.Chem. 39, 1723 (1974)
- 7) H.Regenstein und A.Berndt, in Vorbereitung
- 8) M.Karplus und G.K. Fraenkel, J.Chem.Phys. 35, 1312 (1961)