

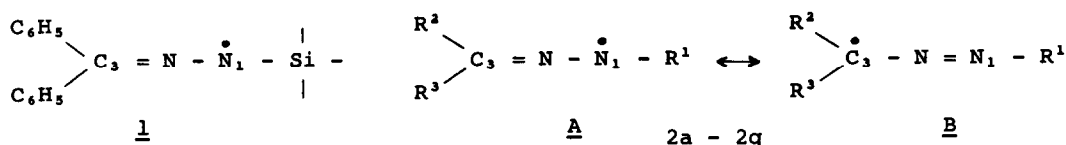
ZUR ELEKTRONENSTRUKTUR VON HYDRAZONYL-RADIKALEN ¹⁾

Wilhelm Ahrens und Armin Berndt ^x

Fachbereich Chemie der Universität, 355 Marburg, Lahnberge

(Received in Germany 11 April 1975; received in UK for publication 19 May 1975)

Für Hydrazoneyl-Radikale der Struktur 1 wurde kürzlich eindeutig σ-Elektronenstruktur bewiesen²⁾. Die gleiche Elektronenstruktur wurde auch für Hydrazoneyl-Radikale mit Kohlenstoff-Substituenten an N₁ postuliert²⁾. Wir hatten kurz zuvor mit dem Namen 1,2-Diaza-allyl-Radikal für das Hydrazoneyl-Radikal 2a π-Elektronenstruktur vorgeschlagen³⁾.



R¹ - R³: s. Tabelle

Um den Widerspruch aufzuklären und die für π-Radikale des Typs 2 charakteristische π-Spindichte an C₃ - entsprechend Grenzformel 2B - experimentell eindeutig nachzuweisen, haben wir die Radikale 2b-2g und 3a-3c hergestellt und ESR-spektroskopisch charakterisiert (s. Daten der Tabelle). Die zugehörigen Hydrazone wurden nach Standardmethoden synthetisiert, zur H-Abstraktion dienten photochemisch erzeugte tert-Butoxy-Radikale⁴⁾.

Anhand der Größe der Stickstoff-Kopplungskonstanten lassen sich deutlich drei Gruppen von Hydrazoneyl-Radikalen unterscheiden: I (1, 3a-3c), II (2a-2c) und III (2d-2g).

Die π-Elektronenstruktur der Radikale der Gruppe III folgt eindeutig aus den Kopplungskonstanten der Protonen der Methylgruppen an C₃ und N₁, die über $a_{\text{C}_1}^{\text{H}} - \text{CH}_3 = 29 \cdot \rho_{\text{C}_1}^{\pi}$ ⁵⁾ und $a_{\text{N}}^{\text{H}} - \text{CH}_3 = 30 \cdot \rho_{\text{N}}^{\pi}$ ⁶⁾ π-Spindichten von ca. 0,2 an C₃ und ca. 0,7 an N₁ beweisen.

Der kleine $a_{\text{C}_3}^{\text{H}} - \text{CH}_3$ -Wert von 3b und die Ähnlichkeit der Stickstoff-Kopplungs-

konstanten der Radikale 3a-3c und 1 beweisen die σ -Elektronenstruktur der Hydrazonyl-Radikale der Gruppe I.

ESR-Daten der Hydrazonyl-Radikale $R^1R^2C = N - \dot{N} - R^3$

	R ¹	R ²	R ³	a ^N a)		a ^H	g	Temp. b)
<u>1</u> ²⁾	SiR ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	17,6- 18,4	8,7- 9,2	1,0 (2H)	-	+20
<u>3a</u>	Si(CH ₃) ₃	t-Bu	t-Bu	18,3	8,4	-	2.0030	+10
<u>3b</u>	Si(CH ₃) ₃	t-Bu	CH ₃	18,8	9,4	0,9 (R ³)	2.0036	-50
<u>3c</u>	SO ₂ C ₆ H ₄ CH ₃	t-Bu	t-Bu	18,9	8,8	-	-	+20
<u>2a</u>	C ₆ H ₅	t-Bu	t-Bu	11,0	9,6	3,9 (o,p)	2.0030	bis +70
<u>2b</u>	t-Bu	t-Bu	t-Bu	10,5	10,5	-	2.0032	+20
<u>2c</u>	CH ₃	t-Bu	t-Bu	11,5	11,5	15,9 (R ¹)	-	-70
<u>2d</u>	t-Bu	t-Bu	CH ₃	11,3	5,2	5,4 (R ³)	-	-50
<u>2e</u>	t-Bu	i-Pr	CH ₃	10,0	5,2	6,3 (R ³) 2,9 (R ²) ^{c)}	2.0037	-60
<u>2f</u>	CH ₃	t-Bu	C ₆ H ₅	12,0	4,4	19,2 (R ¹)	2.0037	-10
<u>2g</u>	t-Bu	t-Bu	C ₆ H ₅	11,2	6,1	-	2.0036	-20

a) in Gauß, b) in °C, c) Methin-Proton

Für die Radikale der Gruppe II nehmen wir aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit mit den Radikalen der Gruppe III und der gegenüber den σ -Radikalen der Gruppe I deutlich verschiedenen a^N-Werten π -Elektronenstruktur an.

Eine ausführliche Diskussion der Substituenteneinflüsse bei Hydrazonyl-Radikalen wird an anderer Stelle publiziert.

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

Literatur:

- 1) ESR-Untersuchungen an Hydrazonyl-Radikalen, 2. Mitteilung; 1. Mitteilung: Lit. 3)
- 2) P.P. Gaspar, C.T. Ho und K.Y. Choo, J. Amer. Chem. Soc. 96, 7818 (1974)
- 3) W. Ahrens und A. Berndt, Tetrahedron Lett. 3742 (1974)
- 4) P.J. Krusic und J.K. Kochi, J. Amer. Chem. Soc. 90, 7155 (1968)
- 5) R.W. Fessenden und R.H. Schuler, J. Chem. Phys. 39, 2147 (1963)
- 6) K. Scheffler und H.B. Stegmann, Elektronenspinresonanz, Springer-Verlag, Berlin, 1970, S. 174