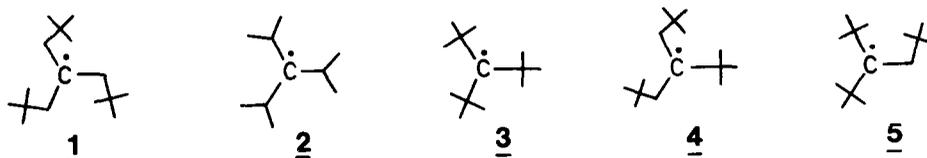


TRI-NEOPENTYLMETHYL
EIN ALKYL RADIKAL MIT BEMERKENSWERTEN EIGENSCHAFTEN

Kaspar Schlüter und Armin Berndt*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Lahnberge, 3550 Marburg

Tri-neopentylmethyl 1 ist trotz seiner 6 für Disproportionierungsreaktionen geeigneten β -Protonen vergleichbar beständig wie Tri-isopropylmethyl 2 ¹⁾ - mit 3 β -Protonen in der durch Methylgruppen abgeschirmten Knotenebene des p-Orbitals - und wie Tri-t-butylmethyl 3 ²⁾ ohne β -Protonen.



1 entsteht bei der reduktiven Spaltung des Oxalsäurediesters des Trineopentylmethylalkohols mit K/Na Legierung in Isopentan, Benzol oder t-Butylbenzol. Seine ESR-spektroskopisch ermittelte Lebensdauer beträgt in Benzol bei 20° C $t_{1/2} = 11$ Min. (vergl. 3: $t_{1/2} = 9$ Min. (25° C)). Die entsprechend hergestellten Radikale 4 und 5 sind dagegen erheblich kurzlebiger, 4: $t_{1/2} = 2$ Min., 5: $t_{1/2} = 1$ Min. (bei je 15° C). Wir führen die unterschiedliche Beständigkeit in der Reihe 1, 4, 5, 3 auf eine mit der Zahl der t-Butylgruppen am π -Zentrum zunehmende innere Spannung ³⁾ und die gegenläufige Abnahme der Anzahl der β -Protonen zurück.

Die geringe Linienzahl des ESR-Spektrums von 1 - nur die 6 β -Protonen führen zu Aufspaltungen - und seine Beständigkeit ermöglichen die Ermittlung der ¹³C-Kopplungskonstanten sämtlicher C-Atome an Proben mit natürlicher Isotopenhäufigkeit.

Abb.1 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Kopplungskonstanten des zentralen C-Atoms a_z^C . Im Gegensatz zum t-Butylradikal 6, bei dem a_z^C ein wohldefiniertes Minimum bei -53° C durchläuft, womit die pyramidale Konfiguration von 6 bewiesen wird ⁵⁾, findet sich bei 1 bis -128° C kein Anzeichen für ein Minimum. Auch die Kopplungskonstanten der 3 dem zentralen C-Atom benachbarten α -C-Atome verhalten sich bei 6 und 1 verschieden; während a_α^C bei 6 mit steigender Temperatur zunimmt ⁶⁾, finden wir bei 1 eine leichte Abnahme von 12,4 G (-128° C) auf 12,0 G (+15° C). Diese Befunde und die gegenüber 6 ($a_z^C = 44,8 - 45,4$ G) um über 10% kleinere ¹³C-Kopplung von 1 ($a_z^C = 40,0 - 41,1$ G) beweisen, daß 1 deutlich weniger pyramidal ist als 6. Da $a_z^C = 40,0$ G die kleinste

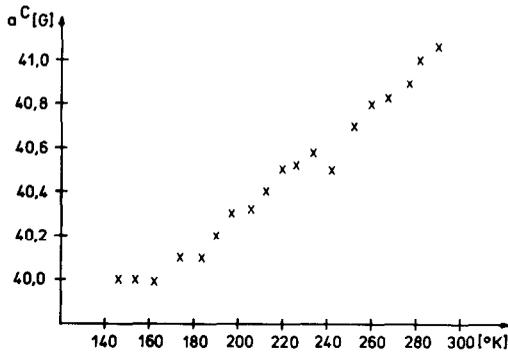
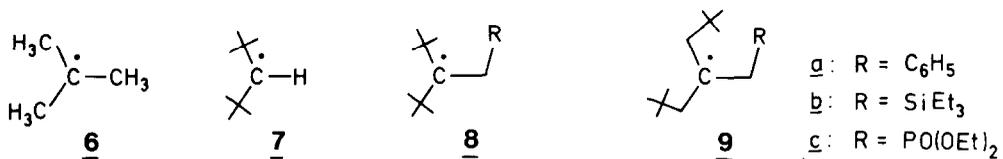


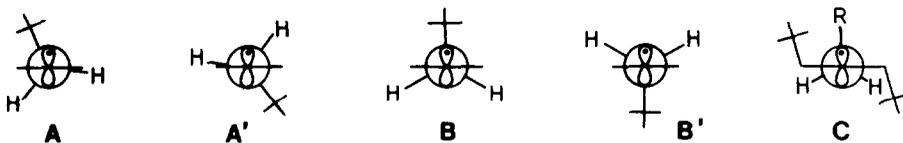
Abb. 1: Temperaturabhängigkeit der ^{13}C -Kopplungskonstanten des zentralen C-Atoms von 1 in Isopentan.

Kopplungskonstante ist, die bisher für das zentrale C-Atom eines tertiären Alkylradikals gefunden wurde, dürfte 1 das planarste aller bekannten Alkylradikale sein. Bei dem als planar diskutierten 3 ist a_z^C mit 51,1 G um mehr als 20% größer als die entsprechende Kopplung von 1. Dies kann nicht die Folge geänderter Spinpolarisation durch den t-Butylsubstituenten sein, denn für 4 mit einem t-Butylsubstituenten beträgt a_z^C nur 40,5 G (bei -83°C). Das Anwachsen von a_z^C in der Reihe 7 (42,98 G^2), 8 (45-47 G^2), 3 (51,1 G) spiegelt



offensichtlich die steigende innere Spannung in den Radikalen wider. Die dieser Spannung entsprechenden Verzerrungen von Bindungswinkeln und Bindungslängen dürften entweder über bisher unbekannte Mechanismen oder durch Pyramidalisierung des zentralen C-Atoms zum Anwachsen seiner ^{13}C -Kopplung führen.

In 4 und 5 sind die Neopentylgruppen in den Konformationen A, A' ($a^H = 5,0\text{ G}$ (2 H), $a^H = 23,5\text{ G}$ (2 H), $a_{\text{quart.}}^C = 19,7\text{ G}$ (2 C)) bzw. B ($a^H = 12,4\text{ G}$ (2 H)⁺⁺) eingefroren, die ESR-Spektren zeigen im Bereich -120° bis $+15^\circ\text{C}$ keine alternierenden Linienbreiteneffekte.



Im Gegensatz dazu findet man bei 1 über den gesamten Meßbereich von -160° bis $+47^\circ\text{C}$ behinderte konformative Beweglichkeit, die sich in eindrucksvollen

Linienbreiteneffekten widerspiegelt.

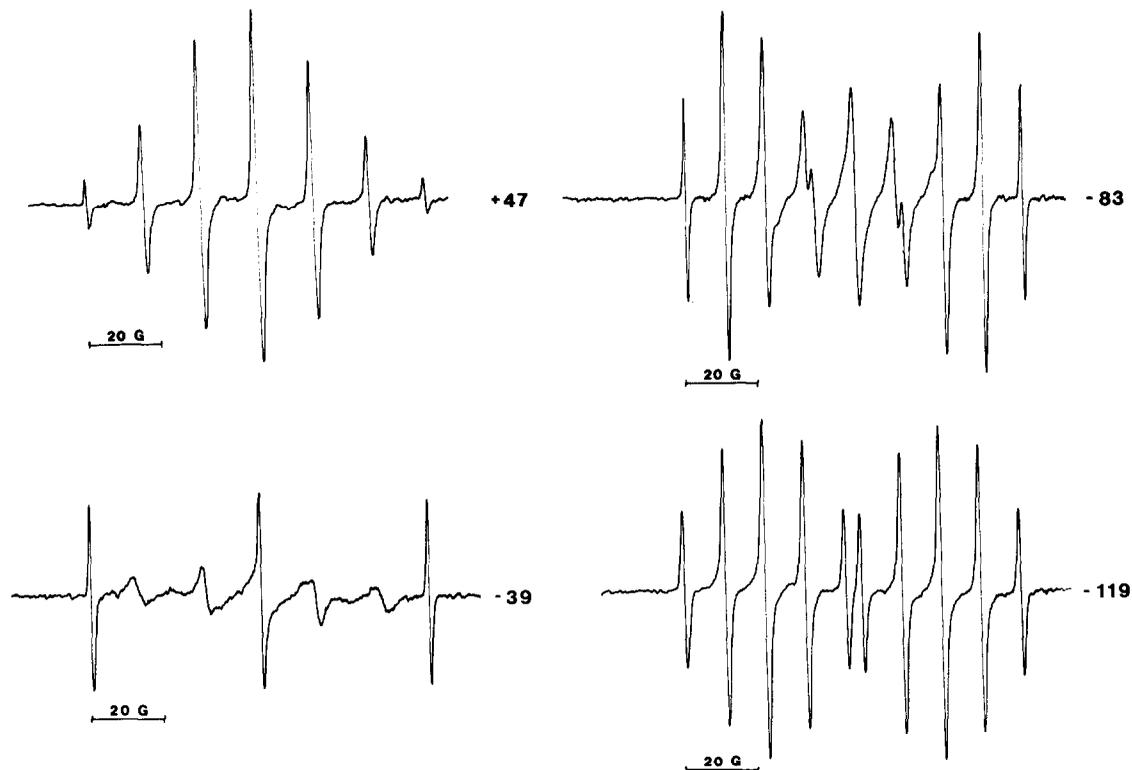


Abb.2: Temperaturabhängigkeit des ESR-Spektrums von 1, Temperaturangaben in °C.

Die unterhalb -83°C ermittelten Kopplungskonstanten $a^{\text{H}} = 11,1\text{ G}$ (4 H), $a^{\text{H}} = 24,5\text{ G}$ (2 H) und $a^{\text{C}} = 22,6\text{ G}$ (2 C) zeigen, daß bei diesen Temperaturen zwei Neopentylgruppen die Konformationen B und B' einnehmen. Die konformative Bewegung der dritten Neopentylgruppe führt zu einem Austausch der Umgebungen ihrer Methylenprotonen. Dies zeigt die starke Verbreiterung der mittleren Signalgruppe ihres Triplets, die bei -119°C verschwindet. Nach der Größe der H-Kopplung käme ein - mit der Bewegung (s.u.) der beiden anderen Neopentylgruppen synchronisierter - Austausch zwischen B und dazu um 90° gedrehten Konformationen in Frage. Oberhalb von etwa -80° findet zwischen den 3 Neopentylgruppen ein Austausch statt, der zur Mitteilung der Kopplungskonstanten führt: $a^{\text{H}} = 15,5\text{ G}$ (6 H) und $a^{\text{C}} = 17,5\text{ G}$ (3 C). Dieser Austausch erfolgt allerdings so langsam, daß selbst bei $+47^{\circ}\text{C}$ statt des bei raschem Austausch zu erwartenden Binominalverhältnisses von 1:6:15:20 ein Amplitudenverhältnis von 1:3:5,8:7 gefunden wird, was nur zu einem geringen Teil auf den Zerfall des Radikals während der Messung zurückgeführt werden kann.

Zusätzliche Signale, die im ESR-Spektrum von 1 unterhalb von -120°C auftreten, deuten auf ein Konformations-Isomeres mit Kopplungskonstanten von $a^{\text{H}} = 12,5\text{ G}$ (4 H) und $a^{\text{H}} = 17,0\text{ G}$ (2 H) hin.

Ähnliche Linienbreiteneffekte wie bei 1 beobachtet man bei 9a - 9c, die wir durch Belichtung von Di-t-butylperoxid in Gegenwart von 1,1-Dineopentylethylen sowie Triphenylarsin, Triethylsilan bzw. $\text{HPO}(\text{OEt})_2$ erhielten. Die Kopplungskonstanten von 9a ($a^{\text{H}} = 12,3 \text{ G}$ (4 H), $a^{\text{H}} = 24,1 \text{ G}$ (2 H) bei -39°C) ähneln denen von 1 unterhalb -83°C , die von 9b ($a^{\text{H}} = 14,3 \text{ G}$ (4 H), $a^{\text{H}} = 18,4 \text{ G}$ (2 H) bei -39°C) und 9c ($a^{\text{H}} = 13,1 \text{ G}$ (4 H), $a^{\text{H}} = 19,0 \text{ G}$ (2 H), $a^{\text{P}} = 75,0 \text{ G}$ bei -6°C) dagegen denen der Tieftemperatur-Spezies von 1. Die zentrale Signalgruppe der Triplets ist in allen Fällen stark verbreitert. Für die Tieftemperatur-Spezies von 1, sowie für 9b und 9c wird dadurch ein Austausch der verschiedenen Umgebungen der Methylen-Protonen der CH_2 -R-Gruppe (s. Konformation C) durch Austausch der Konformationen B und B' der Neopentylgruppen angezeigt. Während die überwiegende Zahl der bekannten beständigen Alkylradikale ihre Beständigkeit der sterischen Abschirmung durch geminale t-Butylgruppen (Typ 8)²⁾ verdankt⁹⁾, stellen die Radikale 1, 4 und 9a - 9c die ersten Vertreter von Radikalen dar, deren Beständigkeit auf sterischer Abschirmung durch geminale Neopentylgruppen beruht. Über weitere Radikale dieses Typs und die quantitative Analyse der Linienbreiteneffekte wird an anderer Stelle berichtet.

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

Literatur:

- 1) D.Griller, S.Icli, C.Thankachan und T.T.Tidwell, J.C.S.Chem.Comm. 1974, 913.
- 2) D.Griller und K.U.Ingold, J.Am.Chem.Soc., 96, 6715 (1974).
- 3) G.D.Mendenhall, D.Griller, D.Lindsay, T.T.Tidwell und K.U.Ingold, J.Am.Chem.Soc. 96, 2441 (1974).
- +) Für geminale t-Butylgruppen am sp^2 -C-Atom im 1,1-Di-t-butylethylen wurde eine Spannungsenergie von 12 kcal/Mol berechnet :4).
- 4) O.Ermer und S.Lifson, Tetrahedron 30, 2425 (1974).
- 5) D.Griller, K.U.Ingold, P.J.Krusic und H.Fischer, J.Am.Chem.Soc. 100, 6750 (1978).
- 6) P.J.Krusic und P.Meakin, J.Am.Chem.Soc. 98, 228 (1976).
- ++) Die gegenüber 11,1 G von 1 um 1,3 G größere Kopplung dürfte auf sterisch bedingter Verzerrung der Bindungswinkel am Methylen-C-Atom von 5 beruhen. Auf diese Weise wurden unerwartet große Kopplungskonstanten ähnlicher Radikale, die statt der Neopentylgruppe CH_2SiR_3 -Gruppen enthalten⁷⁾ und die des t-Amylradikals⁸⁾ erklärt. In diesen Fällen ist der Effekt deutlich größer als bei 5, die sterische Hinderung aber erheblich kleiner.
- 7) J.C.Scaiano und K.U.Ingold, J.Phys.Chem. 80, 275 (1976).
- 8) P.J.Krusic, P.Meakin und J.P.Jesson, J.Phys.Chem. 75, 3438 (1971).
- 9) erstes Beispiel: A.Berndt, Tetrahedron 25, 37, speziell S. 50-53 (1969).

(Received in Germany 22 December 1978)