

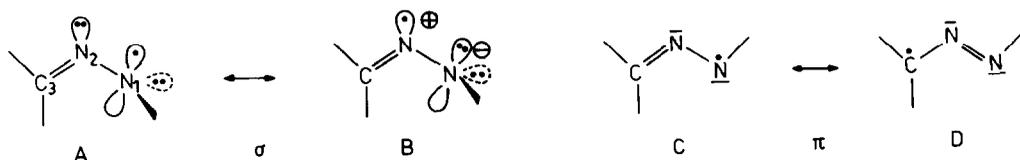
STARKE VERDRILLUNGEN TROTZ SCHWACHER STERISCHER HINDERUNG

Armin Berndt*, Rainer Schnaut und Wilhelm Ahrens

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Strasse, D-3550 Marburg

Abstract: Considerable twisting of weakly hindered hydrazoneyl radicals is explained on the basis of a low barrier to rotation due to compensation of the loss of π - π -delocalization on twisting by gain of π - σ -delocalization.

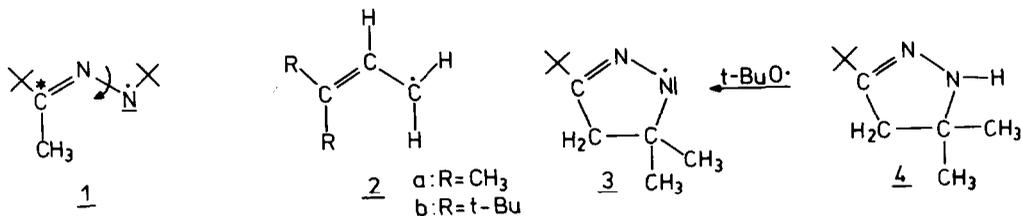
Hydrazoneylradikale sind nach der Größe der ESR-Kopplungskonstanten ihres mittleren Stickstoffatoms N_2 in 3 Gruppen eingeteilt worden¹⁾. Die Radikale einer Gruppe haben eindeutig orthogonale Konformation und σ -Elektronenstruktur^{1,2)} (Delokalisierung $A \leftrightarrow B$), denen der beiden anderen Gruppen wurde planare Konformation und π -Elektronenstruktur (Delokalisierung $C \leftrightarrow D$) zugeordnet.



Um den ungewöhnlich starken Einfluß der Substituenten an C_3 auf die Kopplungskonstanten¹⁾ von Hydrazoneyl-Radikalen aufzuklären, haben wir das ^{13}C -markierte Hydrazoneyl 1 hergestellt. Die ^{13}C -ESR-Kopplungskonstante von 1 beträgt 22.0 G. Für ein π -Radikal ist aufgrund der Spindichte an C_3 von 0.19, die aus $a_{CH_3}^H = 5.4$ G folgt³⁾, eine Kopplungskonstante von ca. 9 G zu erwarten. 1 kann also kein π -Radikal sein! Da σ -Elektronenstruktur für 1 ebenfalls auszuschließen ist¹⁾, muß 1 gemischte σ - u n d π -Elektronenstruktur mit Delokalisierung entsprechend B u n d D besitzen.

Voraussetzung für die Delokalisierung des ungepaarten Elektrons an N_1 in das σ -Orbital an N_2 u n d das dazu orthogonale π -Orbital $C_3=N_2$ ist eine Konformation, in der das Orbital des ungepaarten Elektrons zu keinem dieser Orbitale senkrecht steht. 1 muß also an der N_1-N_2 -Bindung merklich verdrillt sein. Allylradikale vergleichbarer sterischer Hinderung (z.B. 2a⁴⁾) sind planar.

Um die unerwartete Verdrillung in 1 zu beweisen, haben wir das dem Radikal 1 entsprechende, jedoch durch Ringschluß in die Ebene gezwungene Hydrazoneyl 3 hergestellt. H-Abstraktion mit

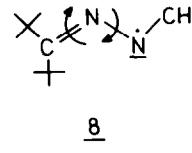
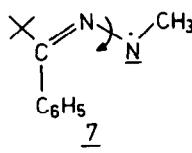
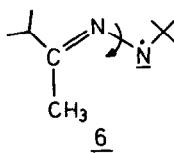
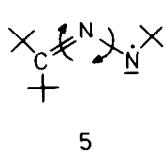


photochemisch erzeugten t-Butoxyradikalen aus dem Pyrazolin 4 liefert ein Radikal, dessen ESR-Spektrum sich mit $a^N = 11.0$, $a^N = 3.4$ und $a_{CH_2}^H = 18.3$ G simulieren läßt. Der g-Faktor von 2.0030 schließt eine Nitroxidstruktur aus.

Aus der Kopplungskonstanten der Protonen der CH_2 -Gruppe ergibt sich eine Spindichte an C_3 von 0.42, die mehr als doppelt so groß ist wie die in 1. Dies steht in Einklang mit der Aufhebung einer beträchtlichen Verdrillung an der N_1-N_2 -Bindung in 1.

Im planaren Hydrazonylradikal 3 mit π -Elektronenstruktur muß $a^{N_2} = 3.4$ G ein negatives Vorzeichen haben, $a^{N_2} = 5.2$ G in 1 wegen der σ -Spindichte an N_2 dagegen ein positives. Die Differenz dieser Kopplungskonstanten von 8.6 G spiegelt ebenfalls die erhebliche Verdrillung in 1 wider.

Im gegenüber 1 sterisch stärker gehinderten 5 ist a^{N_2} mit 10.5 G weiter erhöht, der g-Faktor mit 2.0032 gegenüber dem mit 1 vergleichbaren 6 (2.0037) aber deutlich erniedrigt. Aus der Abnahme der Kopplungskonstanten der Methylprotonen beim Übergang von 7 ($a_{N-CH_3}^H = 19.2$ G) nach 8 ($a_{N-CH_3}^H = 15.9$ G) folgt eine Abnahme der Spindichte an N_1 bei Zunahme der sterischen Hinderung. Diese Befunde sprechen für zusätzliche Verdrillung an der $C_3=N_2$ -Bindung. Bei Allylradikalen führt der Ersatz einer endo-Methyl- gegen eine endo-t-Butylgruppe nur zu geringfügiger Verdrillung (ca. 5° bei 2b). Nennenswerte Doppelverdrillungen werden erst bei extremer sterischer Hinderung beobachtet⁵⁾.



Die leichte Verdrillbarkeit von Hydrazonylradikalen führen wir darauf zurück, daß der Verlust an π - π -Delokalisierung bei Verdrillung durch Gewinn an π - σ -Delokalisierung kompensiert wird⁶⁾.

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

Literatur

- 1) W. Ahrens und A. Berndt, Tetrahedron Lett. 1975, 2295.
- 2) P.P. Gaspar, C.T. Ho, K.Y. Choo, J. Am. Chem. Soc. 96, 7818 (1974).
- 3) Mit $a^H = 58 \cdot \rho \cdot \cos^2 \theta$; H.C. Heller, H.M. McConnel, J. Chem. Phys. 32, 1535 (1960).
- 4) P.J. Krusic, P. Meakin, B.E. Smart, J. Am. Chem. Soc. 96, 6211 (1974).
- 5) z.B. bei Additionsprodukten aus Tetramethylallen (W.H. Davies, Jr., J.K. Kochi, Tetrahedron Lett. 1976, 1761) bzw. beim 1,1,3,3-Tetra-t-butylallyl-Radikal (R. Bolze, A. Berndt, unveröffentlicht).
- 6) Entsprechende Verhältnisse findet man bei Kationradikalen von Hydrazonen: A. Berndt, R. Bolze, R. Schnaut, H. Woynar, Angew. Chem. 93,400 (1981).

Received: in Germany 11 May 1981)