

HYPERKONJUGATION IN VERDRILLTEN π -RADIKALEN

A. BERNDT

Institut für Organische Chemie der Universität Marburg/Lahn

(Received in Germany 18 June 1968; Received in the UK for publication 16 July 1968)

Zusammenfassung—Unerwartet grosse und unerwartet kleine ESR-Protonen-Kopplungskonstanten werden durch Hyperkonjugation in verdrillten π -Systemen erklärt. Diese spezielle Hyperkonjugation hat bereits Mulliken für das um 90° verdrillte Äthylen postuliert. Ein einfaches Verfahren zum Beweis dieser Hypothese wird vorgeschlagen und —bisher— im Falle der unerwartet grossen Kopplungskonstanten erfolgreich angewendet. Die Grenzen dieses Verfahrens werden am Beispiel eines Anion-Radikals einer α,β -ungesättigten Nitroverbindung erläutert, das um ca. 90° um die $C_\alpha-C_\beta$ -Bindung verdrillt ist.

Abstract—Unexpected large as well as small ESR-proton hyperfine coupling constants are explained by hyperconjugation in twisted π -systems. This type of hyperconjugation has been postulated by Mulliken for the 90° twisted ethylene. A method to prove this hypothesis is proposed and applied successfully till now—to unexpected large couplings. The borderline of this method is discussed in connection with an anion radical of an α,β -unsaturated nitro compound twisted to about 90° at the $C_\alpha-C_\beta$ -bond.

KONJUGATION beruht auf der Überlappung eines p- bzw π -Orbitals mit einem benachbarten π -Orbital, ein einfaches Beispiel stellt das Allyl-Radikal dar (Abb. 1a). Hyperkonjugation dagegen beruht auf der Überlappung eines p- bzw π -Orbitals mit einem ähnlich benachbarten σ -Orbital^{1, 2} (Abb. 1b).

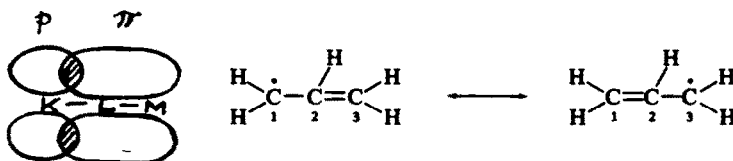


ABB. 1a Konjugation und Delokalisierung im Allyl-Radikal

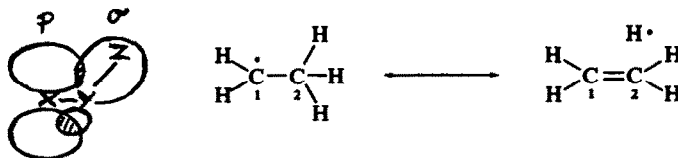


ABB. 1b Hyperkonjugation und Delokalisierung im Äthyl-Radikal

Je nach der Art der am σ -Orbital beteiligten Atome Y und Z unterscheidet man z.B. C—H,³ C—C,⁴ C—N,^{1, 5} C-Metall,^{2, 6} N—H,⁷ N—C,⁸ O—H⁷ oder O—P⁹ Hyperkonjugation. Auf das Atom Z kann ganz verzichtet werden: an die

Stelle der Y-Z-Bindung kann auch das unverbundene Elektronenpaar eines Carbanions als σ -Orbital treten.¹⁰ Ein einfaches Beispiel für C—H-Hyperkonjugation stellt das Äthyl-Radikal dar (Abb. 1b).

Im Allyl-Radikal gelangt ein ungepaartes Elektron im p-Orbital an C-1 durch Delokalisierung in das π -Orbital C₂—C₃ und damit an C-3. Im Äthyl-Radikal gelangt ein ungepaartes Elektron im p-Orbital an C-1 durch Delokalisierung in das σ -Orbital C₂—H und damit an das H-Atom an C-2. Delokalisierung durch Hyperkonjugation lässt sich ebenso wie Delokalisierung durch Konjugation eindeutig mit Hilfe der ESR-Spektroskopie¹¹ nachweisen.^{1,12,13} Das infolge der Delokalisierung durch Hyperkonjugation am Atom Z (Abb. 1b) auftretende ungepaarte Elektron gibt sich in den ESR-Spektren entsprechender Radikale durch eine H-,^{1,7,12} ¹³C-^{1,14} ¹⁴N-^{1,5} oder ³¹P-⁹ Hyperfeinstruktur (Hfs) zu erkennen. Die Hfs-Kopplungskonstante a^Z des Atoms Z ist proportional der Spindichte ρ_X^s des Atoms X und zudem abhängig vom Winkel θ , den die Achse des p-Orbitals am Atom X und die Ebene X-Y-Z miteinander bilden (Gl. 1):

$$a^Z = B^Z \cdot \langle \cos^2 \theta \rangle \cdot \rho_X^s \quad (1)^{15,16}$$

Die Winkelabhängigkeit folgt zwangsläufig aus dem beschriebenen Überlappungsmodell.¹ Stehen benachbarte π -Orbitale senkrecht aufeinander wie z.B. beim Allen, so ist Konjugation unmöglich, da keine Überlappung dieser Orbitale stattfinden kann. Aus dem gleichen Grunde ist Hyperkonjugation unmöglich, wenn p- und σ -Orbitale senkrecht aufeinander stehen ($\theta = 90^\circ$). Dieser Fall ist verwirklicht in allen ebenen π -Systemen wie z.B. Äthylen, Allyl-Radikal, Benzol usw.¹⁷ In verdrehten π -Systemen kann es dagegen zur Überlappung eines p- bzw π -Orbitals mit einem

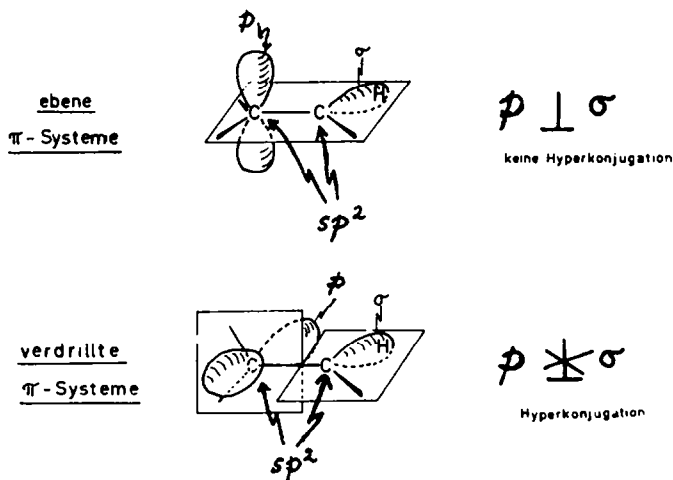


ABB. 2 Hyperkonjugation in verdrehten π -Systemen

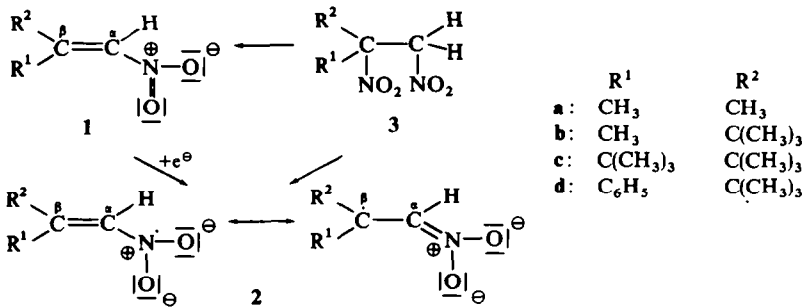
σ -Orbital am benachbarten Atom kommen (Abb. 2). Mulliken hat für das um 90° verdrehte Äthylen eine Stabilisierung durch Hyperkonjugation dieser Art von 20 kcal/Mol berechnet.^{3c}

Der Abstand der überlappenden p- und σ -Orbitale beträgt bei der Hyperkonjugation in verdrehten π -Systemen eine sp^2 - sp^2 -Bindung (Abb. 2), während er bei der üblichen Hyperkonjugation (Abb. 1b) durch eine sp^2 - sp^3 -Bindung gegeben ist. Wegen des kürzeren Abstandes ist in verdrehten π -Systemen eine bessere π - σ -Überlappung und damit eine wirksamere Hyperkonjugation zu erwarten.¹⁸

Hyperkonjugation in verdrehten π -Radikalen sollte sich ebenso wie die übliche Hyperkonjugation mit Hilfe der ESR-Spektroskopie nachweisen lassen. Über diesen Nachweis wird in dieser Arbeit berichtet.

Unerwartet grosse Protonen-Kopplungskonstanten und ihre Deutung

a. Anion-Radikal des β,β -Di-*tert.*-butyl-nitroäthylens. α,β -ungesättigte Nitroverbindungen 1, die am β -C 2 Substituenten tragen, lassen sich elektrolytisch zu Anionen-Radikalen 2 reduzieren.¹⁹ Die gleichen Radikale erhält man bei höheren Spannungen aus den 1,2-Di-nitroalkanen 3, die für die Synthese der Nitroolefine 1 als Zwischenprodukte dargestellt werden.



Die Kopplungskonstanten der ESR-Spektren der Radikale 2 stimmen gut mit durch HMO-Rechnungen nach dem McLachlan-Verfahren²⁰ ermittelten Werten überein¹⁹ (Tabelle 1). Die Kopplungskonstante a_{H}^{α} des Protons am α -C beträgt weitgehend unabhängig von der Art der Substituenten am β -C 2.8–3.5 Gauss.¹⁹ Ein Vergleich der Kopplungskonstanten der β,β -di-alkyl-substituierten Radikale 2a und 2b

TABELLE 1. KOPPLUNGSKONSTANTEN DER RADIKALE 2a UND 2b (in Gauss).

	a^N		$a_{\text{CH}_3}^{\text{H}}$		a_{H}^{α}	
	exp.	ber.*	exp	ber.	exp.	ber.
2a	11.6	11.8	9.0	8.9	3.2	2.6
2b†	11.9		8.7		3.5	

* Parameter s. Lit. 21); zusätzlich wurde der induktive Effekt der Methylgruppe mit $\Delta\alpha = -0.08 \beta$ berücksichtigt.²²

† Das *cis-trans*-Isomere mit *t*-Butyl und NO₂ in *cis*-Stellung zueinander ergibt bei der Reduktion das gleiche ESR-Spektrum wie 2b.

(Tabelle 1) zeigt, dass der Ersatz einer Methylgruppe durch eine *t*-Butylgruppe die Kopplungskonstanten und damit die Spindichtevertellung im Radikal erwartungsgemäss nicht wesentlich ändert. Ein geringes Anwachsen von a_{α}^H und der Stickstoff-Kopplung a^N beim Übergang von **2a** nach **2b** lässt sich auf Grund des grösseren induktiven Effektes einer *tert.*-Butylgruppe gegenüber einer Methylgruppe^{4b} vorausberechnen. Bei Ersatz der zweiten Methylgruppe am β -C durch einen *t*-Butyl-Substituenten war auf Grund des induktiven Effektes ein a_{α}^H von ca 4 G und $a^N > 11.9$ G zu erwarten.

Aus dem ESR-Spektrum des Anion-Radikals **2c** des β,β -di-*t*-butyl-substituierten Nitroäthylens (Abb. 3) entnimmt man $a^N = 11.6$ G und $a_{\alpha}^H = 8.0$ G. Die Kopplungskonstante des Protons am α -C ist also um ca. 100% grösser als erwartet.

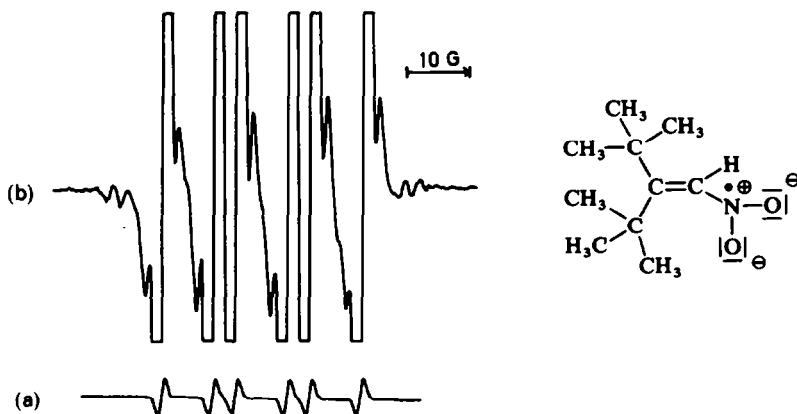


ABB. 3 (a) ESR-Spektrum des Radikals **2c**
(b) das gleiche Spektrum bei 100 facher Verstärkung.

Da a_{α}^H nach McConnell²³ ein Mass für die Spindichte ρ_{α}^* am α -C ist (Gl. 2), muss man annehmen, dass ρ_{α}^* beim Übergang von **2b** nach **2c** über 100% angewachsen ist gegenüber nur 10% beim Übergang von **2a** nach **2b**.

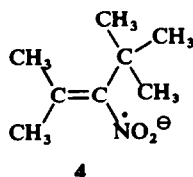
$$a_{\alpha}^H = - |Q_{C_{\alpha}-H}^H| \cdot \rho_{\alpha}^* \quad (2)$$

($Q_{C_{\alpha}-H}^H$ = Proportionalitätskonstante).

Offenbar übt die zweite, in *cis*-Stellung zur Nitrogruppe eingeführte *t*-Butylgruppe neben dem induktiven auch einen sterischen Effekt auf die Spindichtevertellung im Radikal **2c** aus.

Bei Anionen-Radikalen des Nitrobenzols bewirkt eine in *ortho*-Stellung eingeführte *t*-Butylgruppe eine Verdrillung des Moleküls um die C—N-Bindung und damit ein beträchtliches Anwachsen der Stickstoff-Kopplung von 11.0 G (*o*-Methyl-nitrobenzol) auf 14.9 G (*o*-*t*-Butyl-nitrobenzol).^{24a} Eine solche Verdrillung scheidet bei **2c** aus, da a^N nicht grösser sondern kleiner gefunden wird als bei **2b**. Ausserdem lässt sich durch Rechnung zeigen, dass ρ_{α}^* und damit a_{α}^H bei C—N-Verdrillung kleiner wird (Abb. 4a). C—N-Verdrillung kann bei Anionen-Radikalen α,β -ungesättigter Nitroverbindungen z.B. durch Einführung sterisch

anspruchsvoller Substituenten am α -C erreicht werden, wie die Stickstoff-Kopplung von 22.0 G des Radikals 4 zeigt.



Eine andere sterisch bedingte Änderung der Struktur* des Radikals 2c, die zum unerwartet grossen ρ_a^* und damit a_a^H führen könnte, wäre eine Verdrellung um die $C_\alpha-C_\beta$ -Bindung. Sie bewirkt tatsächlich, wie die Rechnung zeigt, ein Anwachsen von ρ_a^* (Abb. 4b) und zwar maximal um 60% bei einer Verdrellung um ca. 60°. Bei dieser Verdrellung ist aber ein a^H von nur noch 5.5 G zu erwarten (gefunden 11.6 G). Auch stimmen die aus Abb. 3b zu entnehmenden ^{13}C -Kopplungskonstanten von 2c besser mit den für ein ebenes als mit den für ein um 60° verdrehtes Radikal berechneten Werten überein (Tabelle 2). Zur Veranschaulichung der möglichen Übereinstimmung von experimentellen und berechneten ^{13}C -Kopplungskonstanten sind in die Tabelle 2 auch die Konstanten des Radikals 2d aufgenommen worden.

TABELLE 2. KOPPLUNGSKONSTANTEN DER RADIKALE 2c UND 2d (in Gauss).

	2c			2d		
	exp.	ber. ^a			exp.	ber. ^{a,b}
	bei Verdrellung der $C_\alpha-C_\beta$ -Bindung					
		0°	20°	60°		
a_a^H	8.0	2.7	2.9 ^c	4.3 ^c	3.0	2.2
a^N	11.6	12.2	11.5	5.5	10.4	10.6
$a_{\text{CH}_3}^{13\text{C}}$	5.4	4.0 ^d	4.4	8.0	4.5	4.0
$a_\beta^{13\text{C}}$	16.4	20 ^e	22	39	16	17
$a_a^{13\text{C}}$	12.4	14 ^e	14	18	11	13

^a Der induktive Effekt der t-Butylgruppe wurde mit $\Delta\alpha = -0.1 \beta$ berücksichtigt, im Übrigen wurden für t-Butyl die gleichen Parameter benutzt wie für Methyl (Vergl. Konstanten der Tabelle 1 und Lit. 4b).

^b Für einen Verdrellungswinkel des Phenyl-Substituenten am β -C von 65°, für den die Kopplungen der Ringprotonen (*o*: 0.54, *m*: 0.19, *p*: 0.64) am besten mit den experimentellen Werten (*o*: 0.4), *m*: 0.2, *p*: 0.6) übereinstimmen (bei Variation des Winkels um je 5°).

^c Ohne Berücksichtigung der Hyperkonjugation in verdrehten π -Radikalen.

^d $a_{\text{CH}_3}^{13\text{C}} = 9 \cdot \rho_\beta^*$ ²⁵.

^e $a^{13\text{C}} = (-12.7 + \Sigma Q_{\text{C}-\text{x}}^{\text{C}}) \rho_i^* + \Sigma Q_{\text{x}-\text{C}_i}^{\text{C}} \cdot \rho_{\text{x}}^*$ ^{26, 27}, mit $Q_{\text{C}-\text{O}_p}^{\text{C}} = 20\text{G}$ ²⁸

* Sterische Behinderung durch t-Butylgruppen kann auch zu Winkelaufweitungen führen²⁹ hier z.B. zur Aufweitung des Winkels $C_\beta-C_\alpha-N$. Der Einfluss einer solchen Winkeländerung auf die Grösse der Kopplungskonstanten eines Protons am α -C wurde beim Azulen-Anion-Radikal diskutiert.³⁰ Danach sollten bei grösseren Winkeln kleinere a_a^H gefunden werden, im Gegensatz zum Befund beim Radikal 2c. Die Winkelabhängigkeit von a^H wurde später widerlegt.³¹

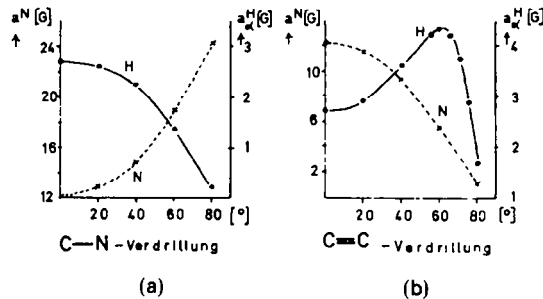


ABB. 4 Abhängigkeit von a^N und a_α^H vom Verdrillungswinkel.
 (a) C—N-Verdrillung;
 (b) C—C-Verdrillung.

Die unerwartet grosse Kopplungskonstante des Protons am α -C des Radikals **2c** beruht offensichtlich nicht auf einem Anwachsen der Spindichte am α -C durch starke Verdrillung. Vielmehr scheint die in zahllosen Fällen bewährte *McConnell-Beziehung hier nicht anwendbar* zu sein, d.h. a_α^H kann hier kein Mass für die Spindichte ρ_α^π am α -C des Radikals **2c** sein.

b. *Deutung unerwarteter Protonen-Kopplungskonstanten.* Bei der vorangegangenen Betrachtung des verdrillten Radikals **2c** wurde ausser Acht gelassen, dass bei C—N-Verdrillung das p-Orbital am N-Atom und bei C—C-Verdrillung das p-Orbital am β -C nicht mehr senkrecht auf dem C_α —H— σ -Orbital stehen, so dass es zur Überlappung dieser Orbitale kommen kann. Durch diese Hyperkonjugation in verdrillten π -Radikalen kann Spindichte vom N-Atom bzw. β -C-Atom zum α -H-Atom delokalisieren, so dass a_α^H nicht mehr nur—wie üblich—von der Spindichte ρ_α^π am α -C, sondern darüber hinaus auch noch von der Spindichte ρ_β^π des β -ständigen N bzw. des β -C abhängt. Die McConnell-Beziehung (Gl. 2) ist also für verdrillte π -Radikale zu ersetzen durch:

$$a_\alpha^H = - |Q_{C_\alpha-H}^H| \cdot \rho_\alpha^\pi + |B_{v\pi}^H| \langle \cos^2(90 - \varphi) \rangle \cdot \rho_\beta^\pi \quad (3)$$

(φ = Verdrillungswinkel, d.h. der Winkel, um den das π -System zwischen den Atomen in α - und β -Stellung aus der Ebene verdrillt ist. $B_{v\pi}^H$ = Proportionalitätskonstante für verdrillte π -Radikale, $B_{v\pi}^H$ sollte wegen des kürzeren sp^2 — sp^2 -Abstandes von p- und σ -Orbital grösser sein als bei der üblichen C—H-Hyperkonjugation¹⁸ (Gl. 1), bei der $B^H = 40$ G für Anionen-Radikale³² und $B^H = 50$ – 60 G für neutrale Radikale^{15, 33} verwendet wird).

Gl. 3 wurde erstmals von Luckhurst³⁵ zur mutmasslichen Deutung einer unerwartet grossen Protonen-Kopplungskonstante formuliert (s. c). Ihre allgemeine Bedeutung zu Erklärung bereits bekannter unerwartet grosser sowie unerwartet kleiner Protonen-Kopplungskonstanten als Folge der lange postulierten Hyperkonjugation in verdrillten π -Systemen^{3c} wurde nicht diskutiert. Ebensovienig konnte eindeutig bewiesen werden, dass die unerwartet grosse Kopplung nicht auf einer ungewöhnlich grossen Spindichte am betreffenden C-Atom beruhte. Für $B_{v\pi}^H$ wurde effektiv ein Wert von 100 G verwendet, der aber nicht auf wirksamere Hyperkonjugation infolge des kürzeren Abstandes von p- und σ -Orbital zurückgeführt wurde.

Entscheidend in Gl. 3 ist die theoretisch fundierte^{23, 36} und experimentell bewiesene³⁷ Tatsache, dass a_{α}^H das entgegengesetzte Vorzeichen wie ρ_{α}^{π} aber das gleiche Vorzeichen wie ρ_{β}^{π} hat.¹¹ Dadurch kann es zu ungewöhnlich grossen Protonen-Kopplungskonstanten kommen, wenn die Spindichten ρ_{α}^{π} und ρ_{β}^{π} der gegeneinander verdrehten Atome *verschiedene* Vorzeichen haben und zu ungewöhnlich *kleinen* Konstanten wenn ρ_{α}^{π} und ρ_{β}^{π} das *gleiche* Vorzeichen haben.

Die HMO-Rechnung nach McLachlan ergibt, dass in Anionen-Radikalen β, β -dialkyl-substituierter α, β -ungesättigter Nitroverbindungen die Spindichte ρ_{α}^{π} am α -C negativ ist, während ρ_{β}^{π} und ρ_N^{π} positiv sind. Bei C—N- oder C_{α} — C_{β} -Verdrillung ändert sich daran nichts, so dass in beiden Fällen nach Gl. 3 eine ungewöhnlich grosse Kopplungskonstante für a_{α}^H zu erwarten ist. Da a bei C—N-Verdrillung in jedem Falle grösser werden sollte (s. Abb. 4a), für $2c$ a^N aber kleiner als erwartet gefunden wird, muss die unerwartet grosse Kopplung des α -Protons in $2c$ auf Hyperkonjugation im schwach um die C_{α} — C_{β} -Bindung verdrehten Radikal zurückgeführt werden.

Der Verdrillungswinkel φ kann mit Hilfe der Gl. 3 näherungsweise ermittelt werden, da ρ_{α}^{π} und ρ_{β}^{π} für verschiedene φ berechnet werden können. Allerdings muss $B_{v\pi}^H$ zunächst abgeschätzt werden. In Abb. 5 ist a_{α}^H in Abhängigkeit von φ für verschie-

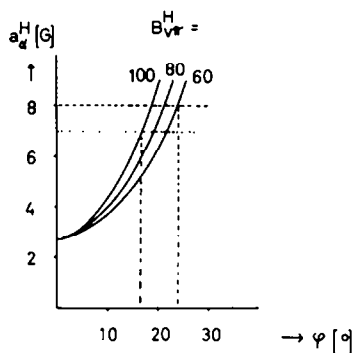


Abb. 5 Abhängigkeit der Protonen-Kopplungskonstante a_{α}^H des Radikals $2c$ vom verdrillungswinkel φ und $B_{v\pi}^H$.

dene Werte von $B_{v\pi}^H$ (60, 80 und 100 G) dargestellt. Man erkennt, dass $B_{v\pi}^H$ keinen sehr grossen Einfluss auf den zu $a_{\alpha}^H = 8.0$ G gehörigen Winkel φ hat, der also $20 \pm 5^\circ$ beträgt, wobei berücksichtigt ist, dass ρ_{α}^{π} bei der Rechnung etwas zu klein gefunden wird (Tabelle 1). Die für diesen Winkel berechneten Kopplungskonstanten stimmen befriedigend mit allen experimentellen Daten überein (Tabelle 2).

c. Weitere unerwartet grosse Protonen-Kopplungskonstanten

Verdrehte Allyl-Radikale. Voraussetzung für unerwartet grosse Protonen-Kopplungskonstanten als Folge von Hyperkonjugation in verdrehten π -Radikalen ist, dass Spindichte eines der an der Verdrillung beteiligten Atome negativ ist (Gl. 3). Das einfachste organische Radikal, das eine negative π -Spindichte besitzt, ist das Allyl-Radikal.^{20, 38} Durch sterische Hinderung verdrehte Allyl-Radikale sollten

daher unerwartet grosse Protonen-Kopplungskonstanten aufweisen können. In der Tat fand man bei den 1,1,3,3-tetra-substituierten Allyl-Radikalen **5b**, **5c** und **5d** für das Proton am C-Atom 2 im Vergleich zum unsubstituierten Allyl-Radikal **5a**³³ und zu den für C-2 berechneten Spindichten³⁹ ungewöhnlich grosse Konstanten (Tabelle 3).

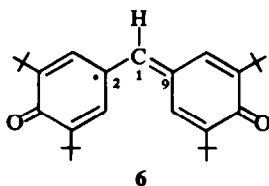
TABELLE 3. KOPPLUNGSKONSTANTEN DES PROTONS AN C-2 VON ALLYL-RADIKALEN

Radikal	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	<i>a</i> ^H	Lit.
5a	H	H	H	H	4.06	33
5b	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	10	39
					8.0	40
					8.81	41
5c	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₄ —C ₆ H ₄ *		9.7	39
5d		C ₆ H ₄ —C ₆ H ₄ *	C ₆ H ₄ —C ₆ H ₄ *		13.2	42

* C₆H₄—C₆H₄ = Biphenylylen-Rest.

Zwar wurden diese Konstanten vermutungsweise auf Verdrillung zurückgeführt, eine nähere Deutung durch Hyperkonjugation im Sinne der Gl. 3 wurde nicht gegeben.

Galvinoxyl. Galvinoxyl **6**⁴³ kann im Bereich der C-Atome 1,2 und 9 als ein tetra-substituiertes Allyl-Radikal angesehen werden. Die HMO-Rechnung nach McLachlan ergibt eine negative Spindichte für C-1 und positive Spindichten für C-2 und C-9.³⁵

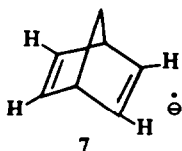


Die Kopplungskonstante des Protons an C-1 beträgt 5.7 G. Auf Grund der berechneten Spindichte³⁵ an C-1 war jedoch nur eine Kopplung von 2.0 G zu erwarten. Luckhurst³⁵ nahm zur Deutung der unerwartet grossen Kopplung an, dass durch Verdrillung um die C₁—C₂- und C₁—C₉-Bindung eine direkte Überlappung der p-Orbitale an C-2 und C-9 mit dem 1s-Orbital des H-Atoms an C-1 stattfindet (vergl. Bem. zu Gl. 3). Durch Untersuchungen in flüssigen Kristallen konnte er zeigen, dass der Verdrillungswinkel 19° beträgt. Über einen eindeutigen experimentellen Beweis, dass die unerwartet grosse Kopplung nicht auf einer durch diese Verdrillung hervorgerufenen ungewöhnlich grossen Spindichte am C-1 beruht, berichten wir in dieser Arbeit (s.u).

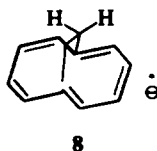
Unerwartet kleine Protonen-Kopplungskonstanten

Voraussetzung für unerwartet kleine Protonen-Kopplungskonstanten als Folge von Hyperkonjugation in verdrehten π -Radikalen ist, dass die Spindichten der an der Verdrehung beteiligten Atome das gleiche Vorzeichen haben (Gl. 3). Auch hierfür gibt es in der Literatur Beispiele.

a. *Anion-Radikal des Norbornadiens.*⁴⁴ Die Kopplungskonstante der 4 Olefinprotonen des Anion-Radikals 7 des Norbornadiens beträgt 0.965 G.⁴⁴ Da die Spindichte an den zugehörigen C-Atomen ca. 0.25 betragen sollte, warnach der McConnell-Beziehung (Gl. 2) eine Kopplung von 6–7 G zu erwarten. Die Autoren deuteten die unerwartet kleine Konstante ohne weitere Erläuterung wie folgt: "The small splitting factor for the olefinic protons indicates that they do not lie in the nodal plane of the π -orbitals and so negative as well as positive contributions to the hyperfine splitting arise". Mit dieser Deutung muss nicht unbedingt der in der vorliegenden Arbeit diskutierte Mechanismus der Hyperkonjugation gemeint sein, wie das unter b beschriebene Beispiel lehrt. Bei Anwendung von Gl. 3 mit B_{H}^{H} = 80 G kann man den Verdrehungswinkel der p-Orbitale zu ca. 30° abschätzen.



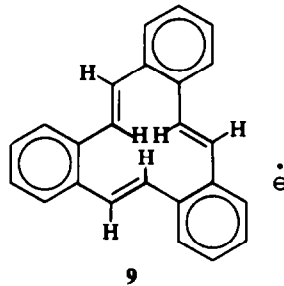
b. *Anion-Radikal des 1,6-Methano-cyclodecapentaens.*⁴⁵ Für das Anion-Radikal 8 des 1,6-Methano-cyclodecapentaens wird angenommen, dass es wie der Kohlenwasserstoff selbst ein nicht ebenes π -System darstellt.⁴⁵ Den experimentellen Kopplungskonstanten der Olefin-Protonen von 2.7 G (neben der Methano-Brücke) und 0.1 G stehen theoretische Konstanten von 5.7 und 1.2 G gegenüber.⁴⁵



Die unerwartet kleinen Konstanten werden gedeutet durch Überlappung des 1s-Orbitals des betreffenden H-Atoms mit dem p-Orbital des C-Atoms, das das betrachtete Proton trägt.⁴⁵ Bei diesem Mechanismus wird also Überlappung von p- und σ -Orbital, die zum gleichen C-Atom gehören, angenommen, während bei dem üblicherweise Hyperkonjugation genannten Mechanismus p- und σ -Orbital benachbarten Atomen angehören (Abb. 1b). Mit diesem neuen Mechanismus können nur unerwartet kleine Protonen-Kopplungskonstanten erklärt werden. Auf der Grundlage der üblichen Hyperkonjugation können sowohl unerwartet grosse als auch unerwartet kleine Protonen-Kopplungskonstanten gedeutet werden (Gl. 3).

Die erhöhte Acidität der 4-Olefin-Protonen neben der Methano-Brücke des 1,6-Methano-cyclodecapentaens wird auf Delokalisierung des Elektronenpaars des Carbanions in das verdrehte π -System hinein, also auf Hyperkonjugation in verdrehten π -Systemen zurückgeführt.¹⁰ Die erhöhte Acidität der Olefinprotonen des Norbornadiens⁴⁶ wird auf erhöhten s-Charakter des C—H— σ -Orbitals einerseits und einen induktiven Effekt der zweiten Doppelbindung andererseits zurückgeführt.⁴⁶ In Anbetracht der vorliegenden ESR-Ergebnisse (a und b) liegt es nahe, statt des ungewöhnlichen induktiven Effektes der Doppelbindung Hyperkonjugation in verdrehten π -Systemen für die erhöhte Acidität der Olefin-Protonen des Norbornadiens verantwortlich zu machen. Auch die Protonen des Allens sollten durch Hyperkonjugation acider sein als gewöhnliche Olefin-Protonen.

c. *Anion-Radikal des Tribenzo-cyclododecahexaens.*⁴⁷ Da das Tribenzo-cyclododecahexaen ein verdrilltes π -System darstellt,⁴⁷ ist anzunehmen, dass auch sein Anion-Radikal 9 nicht eben gebaut ist. Die Spindichten der olefinischen C-Atome haben nach der Rechnung das gleiche Vorzeichen,⁴⁷ so dass alle Voraussetzungen für unerwartet kleine Kopplungskonstanten der Olefinprotonen gegeben sind. In der Tat ist die gefundene Kopplung mit 1.05 G beträchtlich kleiner als der berechnete Wert von 1.86 G.



Verfahren zum Beweis der Hyperkonjugation in verdrillten π -Radikalen

Die entscheidende Frage bei der Deutung unerwartet grosser bzw. kleiner Protonen-Kopplungskonstanten lautet: beruhen diese Konstanten auf unerwartet grosser bzw. kleiner Spindichte am α -C-Atom, das das betrachtete Proton trägt, oder hat die Spindichte an diesem α -C einen normal grossen Wert. In diesem Fall muss die Spindichte am β -C für die ungewöhnlichen Konstanten verantwortlich sein. Jede andere Deutung erfordert zusätzliche und neue Postulate (vergl. b).

Zur Beantwortung dieser Frage steht eine einfache Methode zur Verfügung: Man ersetzt das betrachtete Proton durch eine Methylgruppe. Erfahrungsgemäss wird die Spindichteverteilung im Radikal dadurch nicht wesentlich geändert. Da dieser Sachverhalt eine Voraussetzung für den hier zu führenden Beweis darstellt, muss seine Richtigkeit in den betrachteten Fällen nachgewiesen werden.

Die Kopplungskonstante der Methylprotonen ist ein Mass für die Spindichte ρ_{α}^{π} am α -C-Atom, das die Methylgruppe trägt (Gl. 1a; $Q_{\alpha-\text{CH}_3}^{\text{H}}$ ist die Proportionalitätskonstante)

$$a_{\text{CH}_3}^{\text{H}} = + |Q_{\alpha-\text{CH}_3}^{\text{H}}| \rho_{\alpha}^{\pi} \quad (1a)^{36}$$

Da die Proportionalitätskonstanten der Gleichungen 1a und 2 dem Betrag nach etwa gleich gross sind^{11, 48} (Gl. 4)

$$|Q_{\alpha-\text{H}}^{\text{H}}| \approx |Q_{\alpha-\text{CH}_3}^{\text{H}}| \quad (4)$$

ist auch $a_{\text{CH}_3}^{\text{H}}$, dem Betrag nach etwa gleich gross wie die Kopplungskonstante a_{H}^{H} des Protons, das durch die

Methylgruppe ersetzt wurde (G. 5):

$$|a_{\text{H}}^{\text{H}}| \approx |a_{\text{CH}_3}^{\text{H}}| \quad (5)$$

Gl. 5 wird durch eine Vielzahl von Beispielen bestätigt.⁴⁹

Beruhend die unerwarteten Protonen-Kopplungskonstanten nun auf unerwarteten Spindichten am α -C-Atom, dann sollte man in den Radikalen, in denen diese Protonen durch Methylgruppen ersetzt sind, auch für diese Methyl-Protonen unerwartet grosse bzw. kleine Konstanten finden (Gl. 5).

Anders liegen die Verhältnisse, wenn die unerwarteten Kopplungskonstanten durch Hyperkonjugation in verdrehten π -Radikalen zustande kommen. Die Kopplungskonstante eines α -Protons ist dann kein Mass für die Spindichte am α -C-Atom, da sie durch die Verdrehung auch von der Spindichte am β -C abhängt (Gl. 3). Wir ersetzen das α -Proton wieder durch eine Methylgruppe. Die Kopplung dieser Methyl-Protonen hängt nun ebenfalls von der—praktisch unveränderten—Spindichte am α -C, aber praktisch nicht—und das ist der entscheidende Unterschied—von der

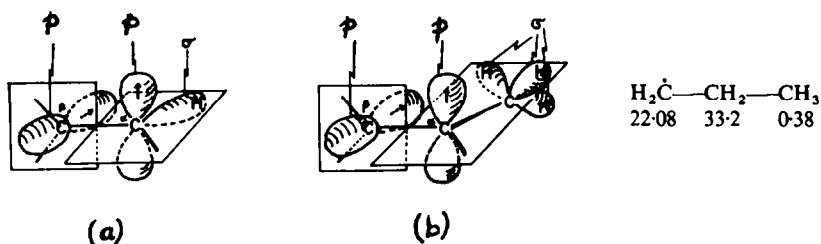


ABB. 6. Überlappung von Orbitalen in verdrehten π -Radikalen.

- (a) Überlappung des p-Orbitals am β -C mit dem C—H— σ -Orbital am α -C.
 (b) keine wesentliche Überlappung des p-Orbitals am β -C mit den C—H— σ -Orbitalen der CH_3 -Gruppe am α -C.
 (c) H-Kopplungskonstanten des n-Propyl-Radikals.

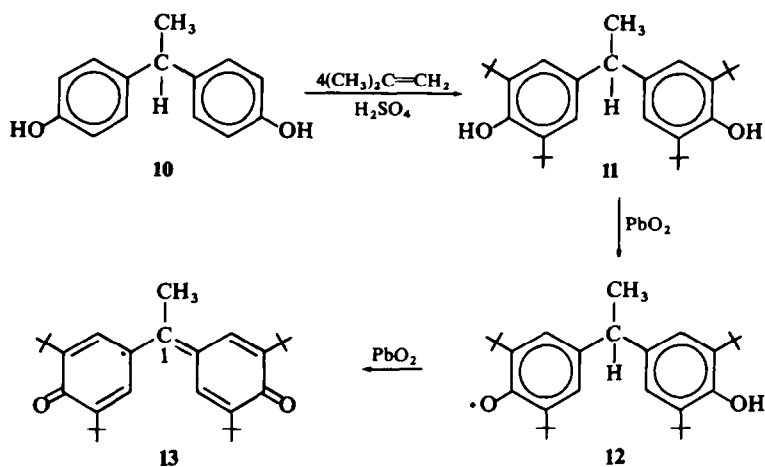
Spindichte am β -C ab, da der Abstand vom p-Orbital am β -C zu den C—H— σ -Orbitalen zu gross ist (Abb. 6) (vergl. die H-Kopplungen im n-Propyl-Radikal).³³

Die Kopplungskonstante von Methyl-Protonen ist also auch in verdrehten π -Radikalen ein Mass für die Spindichte am α -C-Atom, das die Methylgruppe trägt. Bei Ersatz der Protonen mit den unerwarteten Konstanten durch Methylgruppen sollte man für diese Methyl-Protonen *erwartet* grosse Werte finden: Im Falle der unerwartet grossen Konstanten a_{α}^{H} ist also mit erheblich kleineren $a_{\text{CH}_3}^{\text{H}}$ zu rechnen (Gl. 6), im Falle der unerwartet kleinen Konstanten a_{α}^{H} mit erheblich grösseren $a_{\text{CH}_3}^{\text{H}}$ (Gl. 7), während normalerweise, d.h. ohne Hyperkonjugation in verdrehten π -Radikalen, Gl. 5 gilt.

$$|a_{\alpha}^{\text{H}}| \gg |a_{\text{CH}_3}^{\text{H}}| \quad (6)$$

$$|a_{\alpha}^{\text{H}}| \ll |a_{\text{CH}_3}^{\text{H}}| \quad (7)$$

a. *Anwendung beim Galvinoxyl.* 1-Methyl-galvinoxyl 13 haben wir wie folgt aus dem bekannten Bis-phenol 10⁵⁰ dargestellt:⁵¹



Bei vorsichtiger Oxidation des Bis-phenols 11 erhält man—wie beim Galvinoxyl⁵²—zunächst ein Phenoxy-Radikal 12 (Abb. 7a) mit den erwarteten ESR-Kopplungskonstanten von 1·7 G für die 2 meta-Protonen und 6·0 G für das Proton an C-1. Bei dem entsprechenden Radikal ohne die Methylgruppe findet man 1·61 G und 9·18 G;⁵² die Differenz von 3·18 G kann durch sterische Hinderung, die das Proton

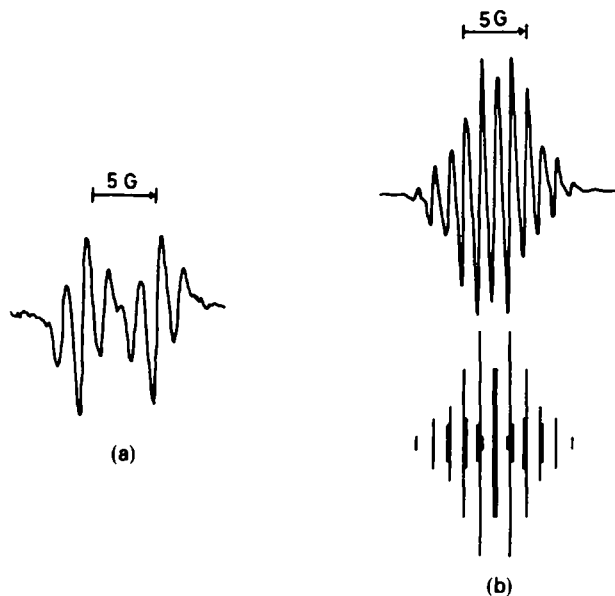


ABB. 7 ESR-Spektren der Oxidationsprodukte des Bis-phenols 11.

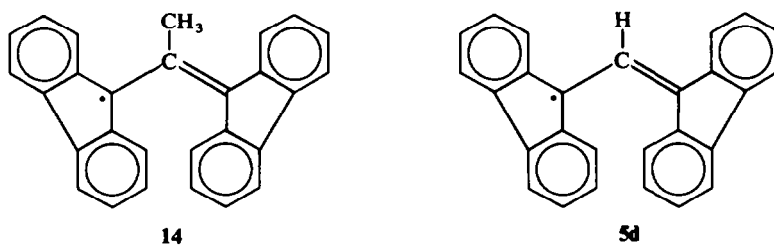
(a) Phenoxy-Radikal 12.

(b) 1-Methyl-galvinoxyl 13 mit Rekonstruktion.

an C-1 bei **12** stärker in der Knotenebene des π -Orbitals fixiert, erklärt werden.^{24b, 53} Bei weitergehender Oxidation erhält man das Radikal **13**, dessen ESR-Spektrum Abb. 7b zeigt. Das Spektrum lässt sich rekonstruieren mit einer Kopplung von 1.3 G für 4 äquivalente Protonen und einer Kopplung von 2.3 G für 3 äquivalente Protonen. $a^H = 1.3$ muss den 4 meta-Protonen zugeordnet werden, deren Kopplung im Galvinoxyl 1.41 G beträgt. Bei höherer Verstärkung findet man im ESR-Spektrum von **13** eine ^{13}C -Kopplung von 11.1 G in guter Übereinstimmung mit der ^{13}C -Kopplung des Galvinoxyls von 11 G.⁵⁴ Damit ist sichergestellt, dass die Einführung der Methylgruppe in das Galvinoxyl keine wesentliche Änderung der Spindichteverteilung im Radikal hervorruft.

Die Kopplung von 2.3 G für 3 äquivalente Protonen muss den Methyl-Protonen zugeschrieben werden. Sie ist, wie durch Gl. 6 vorausgesagt, erheblich kleiner als die Konstante des Protons an C-1 im Galvinoxyl, die 5.7 G beträgt. Aus der berechneten Spindichte an C-1 des um 19° verdrillten Galvinoxyls³⁵ lässt sich mit Hilfe der Gl. 1a und einem für neutrale Radikale üblichen $Q_{\text{C}\alpha-\text{CH}_3}^H = 29 \text{ G}^{33}$ eine Kopplung von 2.2 G vorausberechnen. Die ausgezeichnete Übereinstimmung von experimentellem und berechnetem Wert beweist die Richtigkeit der Deutung der unerwartet grossen Kopplung durch Luckhurst.³⁵ Damit ist die bereits von Mulliken postulierte^{3c} Hyperkonjugation in verdrillten π -Systemen für Radikale durch ESR-Spektroskopie erstmals experimentell nachgewiesen.

b. *Anwendung bei verdrillten Allyl-Radikalen.* Auch beim verdrillten Allyl-Radikal **5d** führt der Ersatz des Protons mit der unerwartet grossen Kopplung von $a^H = 13.2 \text{ G}$ durch eine Methylgruppe zu einem erheblich kleineren $a_{\text{CH}_3}^H = 1.12 \text{ G}^{55}$ im Radikal **14**. Die ungewöhnliche Diskrepanz der Werte von a^H und $a_{\text{CH}_3}^H$ -üblicherweise haben diese Konstanten etwa den gleichen Wert (Gl. 5)—wurde bisher nicht gedeutet. Ein Vergleich der übrigen Kopplungskonstanten der Radikale **5d** und **14** zeigt,⁵⁵ dass die eingeführt Methylgruppe keinen wesentlichen Einfluss auf die Spindichteverteilung im Radikal hat.



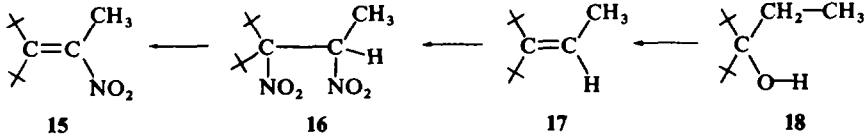
Mit der Anwendung der Methode der Methyl-Substitution auf Systeme mit unerwartet kleinen Protonen-Kopplungskonstanten sind wir zur Zeit beschäftigt.

Grenzen der Methode der Methyl-Substitution

Der Nachweis einer *erwartet* grossen Spindichte an einem α -C-Atom mit einer *unerwartet* grossen oder kleinen α -Protonen-Kopplung mit Hilfe der Methode der Methyl-Substitution setzt voraus, dass die Einführung der Methylgruppe die Spindichteverteilung im Radikal nicht wesentlich ändert.

Beim Versuch, das Verfahren der Methyl-Substitution beim Anion-Radikal **2c** anzuwenden, stießen wir auf ein Beispiel, bei dem diese Voraussetzung nicht erfüllt ist.

Die Synthese der α,β -ungesättigten Nitroverbindung **15** wurde, ausgehend vom bekannten Alkohol **18**⁵⁶ nach Standard-Methoden durchgeführt:



Das ESR-Spektrum des aus **15** oder **16** erhaltenen Anion-Radikals **19** (Abb. 8a) lässt sich rekonstruieren mit einer Kopplung von 0.28 G für 21 äquivalente Protonen und einer Stickstoff-Kopplung von 6.3 G. $a_{\text{CH}_3}^{\text{H}}$ der Methylgruppe am α -C ist mit 0.28 G so klein wie die Kopplung der 18 t-Butyl-Protonen und erwartungsgemäss (Gl. 6) erheblich kleiner als die Kopplung $a_{\alpha}^{\text{H}} = 8.0$ G des α -Protons im Radikal **2c**. Auf

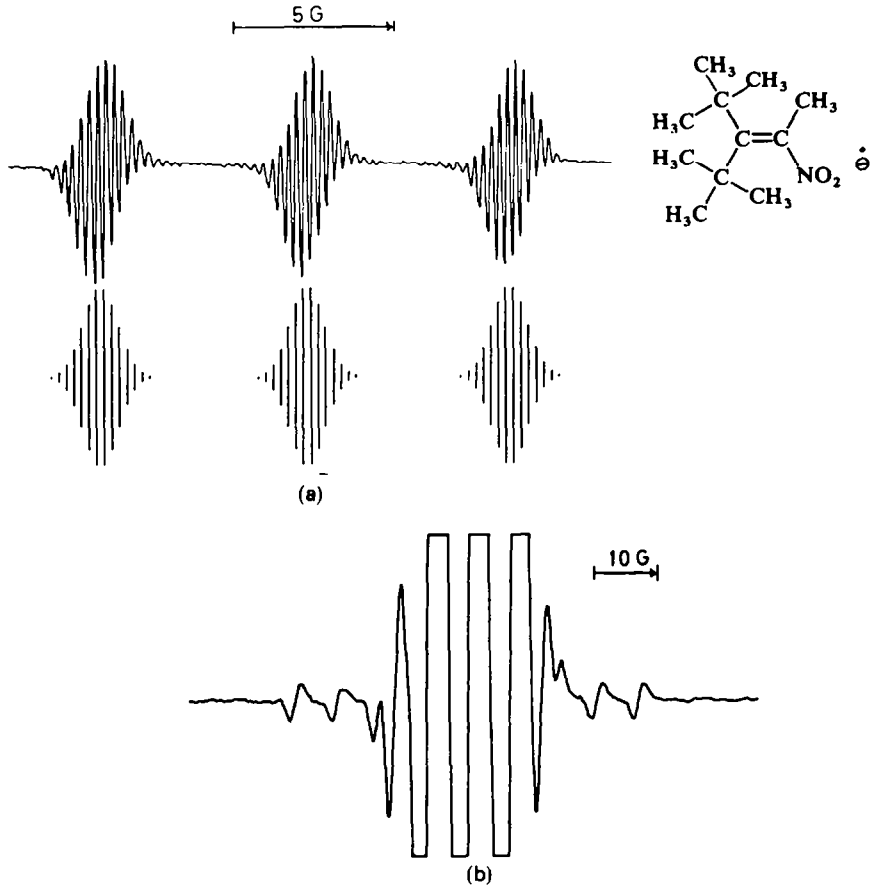


ABB. 8 (a) ESR-Spektrum des Anion-Radikals **19**
(b) das gleiche Spektrum bei hoher Verstärkung und Modulation.

Grund der Spindichte am α -C der β,β -dialkyl-substituierten Radikale **2** (Tabelle 1) war allerdings für $a_{\text{CH}_3}^{\text{H}}$, ein Wert von ca. 2.8 G zu erwarten. Auch die Stickstoff-Kopplung ist mit 6.3 G viel kleiner als der zu erwartende Wert von ca. 12 G. Ausserdem ist, a^{N} völlig unabhängig vom Lösungsmittel, während die Stickstoff-Kopplungen aller übrigen Anionen-Radikale α,β -ungesättigter Nitroverbindungen—wie die der Nitroaromaten⁵⁷—mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels stark anwachsen (Abb. 9).

Klarheit über die Spindichteverteilung im Radikal **19** erhält man erst, wenn man sein bei hoher Verstärkung aufgenommenes ESR-Spektrum (Abb. 8b) zur Hilfe

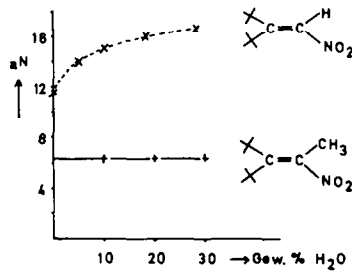


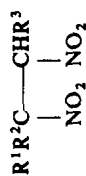
ABB. 9 Einfluss des Lösungsmittels auf die Stickstoff-Kopplungskonstanten der Radikale **2c** und **19**.

nimmt, Neben den 3 Hauptpeaks erhält man Satelittenbanden, die auf Grund ihrer Intensität natürlich vorkommendem ^{13}C zugeordnet werden müssen. Man entnimmt eine Kopplung von 9.5 G für 6 äquivalente C-Atome, offenbar die 6 Methyl-C-Atome der t-Butylgruppen, und eine Kopplung von 39 G für 1 C-Atom. ^{13}C -Kopplungen von Methyl-C-Atomen von t-Butylgruppen sind proportional der Spindichte an dem C-Atom, das die t-Butylgruppe trägt²⁵ (C—C-Hyperkonjugation) Gl. 1b:

$$a_{\text{CH}_3}^{13\text{C}} = Q_{\text{C}^{\beta}\text{-C-CH}_3}^{13\text{C}} \cdot \rho_{\text{C}^{\beta}}^{\pi} \quad (1b)$$

Die Proportionalitätskonstante $Q_{\text{C}^{\beta}\text{-C-CH}_3}^{13\text{C}} = 9$ G steht in befriedigender Übereinstimmung mit allen bekannten experimentellen Daten.^{25,58} Die Spindichte ρ_{β}^{π} am β -C des Radikals **19** beträgt danach $\rho_{\beta}^{\pi} \approx 1$, gegenüber $\rho_{\beta}^{\pi} = 0.49$ beim Radikal **2c**. Damit muss die zweite ^{13}C -Kopplung von 39 G dem β -C zugeordnet werden, da auch die ^{13}C -Konstanten der sp^2 -C-Atome von Alkyl-Radikalen 38–41 G betragen.²⁸ Die Verdrillung um die C_{α} - C_{β} -Bindung, die im Radikal **2c** ca. 20° beträgt, ist durch die zusätzliche Methylgruppe im Radikal **19** auf ca. 90° angewachsen. Damit ist die Konjugation im Molekül aufgehoben und das ungepaarte Elektron am β -C lokalisiert, so dass **19** praktisch ein Alkyl-Radikal darstellt. Nunmehr wird die zu kleine Kopplung der Methyl-Protonen in α -Stellung verständlich, da die Spindichte am α -C praktisch 0 ist. Die Lösungsmittel-Unabhängigkeit von a^{N} folgt aus der Tatsache, dass auch die π -Spindichte in der Nitrogruppe praktisch 0 beträgt und durch Solvation folglich nicht geändert werden kann. Die Stickstoff-Kopplung von nur 6.3 G schliesslich beruht nicht auf π -Spindichte in der Nitrogruppe, sondern auf Überlappung des p-Orbitals am β -C mit dem C_{α} -N- σ -Orbital, also auf C-N-Hyperkonjugation.

TABELLE A



	R ¹	R ²	R ³	Fp (sublim. bei)	C,H,N-Analysen (in %)	Chem. Versch. gegen TMS, δ-Skala				
					C	H	N	C(CH ₃) ₃	C—H	andere
3c	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	H	155–157° (60° ca. 0·01 Torr)	ber. 51·70 gef. 51·5	8·68	12·06	1·3	5·3	—
3d	C(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅	H	105–107°	ber. 57·13 gef. 57·5	6·39	11·11	1·0	5·1 ^a 5·5 ^a	6·8–7·3 ^b
4 ^{a,c,60}	CH ₃	CH ₃	C(CH ₃) ₃	(30° ca. 0·01 Torr)		6·6	11·0	1·1	5·4	1·7 ^d 2·0 ^d
16	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	CH ₃	170° Zers. (100° ca. 0·2 Torr)	ber. 53·64 gef. 53·8	9·00	11·37	1·3	6·1	2·1 ^d

^a AB mit J = 16 Hz.

^b C₆H₅.

^c Ausgangsprodukt für Radikal 4

^d CH₃.

Radikal **19** ist also ein bei Zimmertemperatur und in z.T. wässrigen Lösungen beständiges Kohlenstoff-Radikal, das praktisch nicht durch die üblicherweise notwendige Delokalisierung durch Konjugation stabilisiert ist. Seine Beständigkeit beruht wahrscheinlich im Wesentlichen auf der starken sterischen Abschirmung des ungepaarten Elektrons.

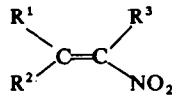
Ein weiterer Beweis dafür, dass im System **15** leicht eine Verdrillung um die $C_\alpha-C_\beta$ -Bindung eintritt, ist die intramolekulare Cyclisierung von **15** zu einem Oxazet-N-oxid, über die an anderer Stelle berichtet wird.⁵⁹

EXPERIMENTELLER TEIL

1,2-Dinitroalkane. Alle α,β -ungesättigten Nitroverbindungen wurden über entsprechende 1,2-Dinitroalkane dargestellt, die ihrerseits nach Scaife⁶⁰ durch Addition von N_2O_4 in Äther an entsprechende Alkene erhalten wurden. Von Nebenprodukten der Addition wurden die 1,2-Dinitroalkane durch Kristallisation—z.T. bei -80° —abgetrennt. Reinigung erfolgte durch Umkristallisieren und Sublimation im Vakuum. Die 1,2-Dinitroalkane **3c**, **3d** und **16** wurden durch C, H, N-Analysen und nmr-Spektren charakterisiert (Tabelle A).

α,β -Ungesättigte Nitroverbindungen. Die α,β -ungesättigten Nitroverbindungen wurden aus den 1,2-Dinitroalkanen durch Eliminierung von HNO_2 mit NaOH in Äthanol⁶⁰ dargestellt. Die NMR-Spektren der erhaltenen Produkte stimmen bezüglich Anzahl, Aufspaltung und Flächen der Signale vollständig mit den für die α,β -ungesättigten Nitroverbindungen zu erwartenden Daten überein (Tabellen B).

TABELLE B



	R ¹	R ²	R ³	Kp, Fp (lit.)	Chem. Versch. gegen TMS, δ -Skala		
					C(CH ₃) ₃	=C—H	andere
2b	C(CH ₃) ₃	CH ₃	H	(19)	1.2	7.0 (Q 1.5 Hz)	2.2 ^a (D 1.5 Hz)
'	CH ₃	C(CH ₃) ₃	H		1.2	6.6 (Q 1.5 Hz)	1.8 ^a (D 1.5 Hz)
2c	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	H	58°/0.4 Torr	1.3 1.4	6.7	—
2d	C(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅	H	(19)	1.1	7.0–7.5	7.0–7.5 ^b
15	C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	CH ₃	35–35.5 ^d	1.2 1.3	—	2.3 ^a

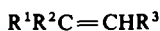
Q = Quartett; D = Dublett.

^a CH₃. ^b C₆H₅. ^c Dargestellt durch Bestrahlung von **2b** mit UV-Licht eines Hg-Hochdruckbrenners und Anreicherung durch präparative Gaschromatographie (Polyäthylenglykol auf Kieselgur).

^d Aus Petroläther bei -80° ; da **15** in polaren Lösungsmitteln rasch cyclisiert,⁵⁹ muss bei der Darstellung so schnell wie möglich gearbeitet werden.

Alkene. Die zur Darstellung der 1,2-Dinitroalkane erforderlichen Alkene wurden nach Literaturvorschriften dargestellt (2,3,3-Trimethylbuten-(1)⁶¹ und 1,1-Di-*t*-butyl-äthylen⁶²), die z.T. abgeändert wurden (α -*t*-Butyl-styrol). 3-*t*-Butyl-4,4-dimethyl-penten-(2) **17** wurde erstmals synthetisiert. (Tabelle C).

TABELLE C



R ¹	R ²	R ³	Chem. Versch. gegen TMS, δ -Skala		
			C(CH ₃) ₃	CH ₃	H
C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	H	1·2	—	4·9
C(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅	H	1·1	—	4·8 (D 2 Hz) 5·2 (D 2 Hz)
C(CH ₃) ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	H	1·4 ^a	1·5	4·5 4·9
C(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	CH ₃	1·2 1·3	1·8 (D 7·5 Hz)	5·4 (Q 7·5 Hz)

^a 2 CH₃; D = Dublett; Q = Quartett.

α -t-Butyl-styrol. Bei der Eliminierung von Wasser aus t-Butyl-phenyl-methylcarbinol⁶³ durch Erhitzen mit Jod entsteht ca. 70% α -t-Butyl-styrol und ca. 30% 2,3-Dimethyl-3-phenyl-buten-(1), das bereits auf gänzlich anderem Wege dargestellt worden war.⁶⁴ Die Eliminierung von Wasser mittels Ameisensäure⁶⁵ oder Acetylchlorid/Acetanhydrid⁶⁵ führt hauptsächlich zum Umlagerungsprodukt 2,3-Dimethyl-3-phenyl-buten-(1). Die Isomeren wurden durch präparative Gaschromatographie (Polyäthylenglykol auf Kieselgur) voneinander getrennt und durch IR- Massen- und NMR-Spektren (s. Tabelle C) identifiziert.

3-t-Butyl-4,4-dimethyl-penten-(2), (1,1-Di-t-butyl-propen-(1)) 17. Di-t-butyl-äthyl-carbinol⁵⁶ **18** wird in Xylol mit KNH₂ in das Alkoholat überführt und nach Standart-Methoden⁶⁶ mit CS₂ und CH₃J zum Xantogenat umgesetzt. Beim vorsichtigen Erhitzen im Vakuum (ca. 80 Torr.) auf höchstens 90–100° und anschließende Vakuum-Destillation erhält man **17** im Gemisch mit Xantogenat. Durch mehrfache Fraktionierung kann das Alken auf ca. 95% angereichert werden, K_{p13} = 60–65°. Ganz rein erhält man es durch präparative Gaschromatographie (Polyäthylenglykol auf Kieselgur) NMR-Daten s. Tabelle C.

Anionen-Radikale. Die Radikale wurden durch Elektrolyse der α,β -ungesättigten Nitroverbindungen in der ESR-Messzelle bei 1·5–3 V Spannung zwischen Platin-Blech-Kathode und Cu-Draht-Anode¹⁹ oder durch Elektrolyse der 1,2-Dinitroalkane bei 6–20 V hergestellt. Als Lösungsmittel diente Acetonitril bzw. Mischungen von Acetonitril und Wasser.

1,1-Bis-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)-äthan 11. 5 g (23 mMol) 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-äthan **10**⁵⁰ wird analog zu Phenol⁵¹ in Benzol in Gegenwart von H₂SO₄ mit Isobutylem umgesetzt. Aus dem öligen Rohprodukt, das nach dem Waschen mit Wasser und Abdampfen des Benzols zurückbleibt, kristallisiert beim Stehen ein Teil der tetra-t-butyl-substituierten Verbindung **11** aus. Man saugt scharf ab und kristallisiert 2 mal aus Äthanol um. Farblose Kristalle vom Fp 158–160°. Ausbeute (ohne Mutterlaugen) 1·0 g (10% d.Th.). C₃₀H₄₆O₂ (438·7). Ber: C, 82·13; H, 10·57. Gef: C, 82·3; H, 10·7%. NMR (in CDCl₃): Chem. Versch. gegen TMS, δ -Skala: C(CH₃)₃ 1·4; CH₃ 1·6 (Dublett 7·5 Hz); C—H 4·0 (Quartett 7·5 Hz); O—H 4·85 (breit); meta-H 7·1.

1-Methyl-galvinoxyl 13. Eine 10⁻³ m Lösung des Bis-phenols **11** in Benzol wurde in einem ESR-Röhrchen durch 5-maliges Einfrieren mit flüssiger Luft, Evakuieren und Auftauen von Sauerstoff befreit. Nach dem Abschmelzen wurde die Benzol-Lösung kurz mit PbO₂ in Kontakt gebracht, das sich in einem Seitenschenkel des Messröhrchens befand. Auf diese Weise wurde das ESR-Spektrum des Phenoxy-Radikals **12** erhalten. Bei längerem Schütteln mit PbO₂ wird das Phenoxy-Radikal **12** zum 1-Methyl-galvinoxyl **13** weiteroxidiert.

Danksagung—Herrn Dr. A. Schweig, Physikalisch-Chemisches Institut, Marburg, danke ich für seine Hilfe bei den HMO-Rechnungen, der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft für die Unterstützung der Arbeit.

LITERATURVERZEICHNIS

- ¹ M. C. R. Symons, *Tetrahedron* **18**, 333 (1962).
- ² A. N. Nesmejanow, *Selected Works in Organic Chemistry*, S. 460. Pergamon Press, Oxford (1963).
- ³ ^a J. W. Baker und W. S. Narthan, *J. Chem. Soc.* 1844 (1935);
^b R. S. Mulliken, C. A. Rieke und W. G. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 41 (1941);
^c R. S. Mulliken, *Tetrahedron* **5**, 253 (1959); *Ibid.* **6**, 68 (1959).
- ⁴ ^a E. Berliner und F. J. Bondhus, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 854 (1948);
^b C. Trapp, C. A. Tyson und G. Giacometti, *Ibid.* **90**, 1394 (1968).
- ⁵ W. A. Armstrong und W. G. Humphreys, *Canad. J. Chem.* **45**, 2588 (1967)*.
- ⁶ W. Hanstein und T. G. Taylor, *Tetrahedron Letters* 4451 (1967).
- ⁷ ^a P. B. D. de la Mare, *Tetrahedron* **5**, 107 (1959);
^b T. E. Gough, *Trans. Faraday. Soc.* **62**, 2321 (1966).
- ⁸ D. R. Eaton, A. D. Josey und R. E. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4040 (1967).
- ⁹ B. T. Allen und A. Bond, *J. Phys. Chem.* **68**, 2439 (1964).
- ¹⁰ W. A. Böll, *Tetrahedron Letters* 2595 (1968).
- ¹¹ ^a F. Gerson, *Hochauflösende ESR-Spektroskopie*. Verlag Chemie, Weinheim (1967);
^b A. Carrington und A. D. McLachlan, *Introduction to Magnetic Resonance*, Harper & Row, New York (1967);
^c M. C. R. Symons, *Advances in Physical Organic Chemistry*, Vol. 1; S. 283. (Edited by V. Gold), Academic Press, London, New York;
^d R. O. C. Norman und B. C. Gilbert, *Ibid.* Vol. 5, S.53.
- ¹² ^a J. P. Colpa und E. de Boer, *Mol. Phys.* **7**, 333 (1964);
^b J. P. Colpa, E. de Boer, D. Lazdins und M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **47**, 3098 (1967).
- ¹³ Zum Nachweis der Delokalisierung durch NMR-Spektroskopie s. lit. 8.
- ¹⁴ L. M. Stock und J. Susuki, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 3909 (1965).
- ¹⁵ C. Heller und H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **32**, 1535 (1960);
W. A. Forbes, P. D. Sullivan und H. M. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2705 (1967).
- ¹⁶ H. Lemaire, R. Ramaseuil und A. Rassat, *Mol. Phys.* **8**, 557 (1964);
R. Briere, H. Lemaire und A. Rassat, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **32**, 3273 (1965).
- ¹⁷ M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.* 283 (1959).
- ¹⁸ E. L. Cochran, F. J. Adrian und V. A. Bowers, *J. Chem. Phys.* **36**, 1938 (1962); vergl. auch lit. 11c, S. 347;
C. Corvaja, G. Giacometti und P. Nordio, *Theoret. Chim. Acta Berl.* **1**, 393 (1963).
- ¹⁹ A. Berndt, *Angew. Chem.* **79**, 240 (1967).
- ²⁰ A. D. McLachlan, *Mol. Phys.* **3**, 233 (1960).
- ²¹ P. H. Rieger und G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.* **39**, 609 (1963).
- ²² D. Lazdins und M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 920 (1965);
E. de Boer und J. P. Colpa, *J. Phys. Chem.* **71**, 21 (1967) Fussnote S. 28.
- ²³ H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **24**, 632, 764 (1956).
- ²⁴ ^a D. H. Geske, J. L. Ragle, M. A. Bambenck und A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 987 (1964);
^b T. M. McKinney und D. H. Geske, *Ibid.* **89**, 2806 (1967).
- ²⁵ H. Lemaire, A. Rassat, P. Servov-Gavin und G. Berthier, *J. Chim. Phys.* **49**, 1247 (1962).
- ²⁶ M. Karplus und G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.* **35**, 1312 (1961).
- ²⁷ E. W. Stone und A. H. Maki, *Ibid.* **39**, 1635 (1963).
- ²⁸ R. W. Fessenden, *J. Phys. Chem.* **71**, 74 (1967).
- ²⁹ A. van Bruijnsvoort, L. Eilermann, H. van der Meer und C. H. Stam, *Tetrahedron Letters* 2527 (1968).
- ³⁰ I. Bernal, P. H. Rieger und G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.* **37**, 1489 (1962).
- ³¹ A. Carrington und P. F. Todd, *Mol. Phys.* **7**, 533 (1964).
- ³² E. T. Strom, G. A. Russell und R. Konaka, *J. Chem. Phys.* **42**, 2033 (1965).
- ³³ R. W. Fessenden und R. H. Schuler, *Ibid.* **39**, 2147 (1963).
- ³⁴ R. Hulme und M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.* 1120 (1965).
- ³⁵ G. R. Luckhurst, *Mol. Phys.* **11**, 205 (1966).
- ³⁶ A. D. McLachlan, *Ibid.* **1**, 233 (1958).
- ³⁷ A. Forman, J. N. Murrell und L. Orgel, *J. Chem. Phys.* **31**, 1129 (1959).
D. R. Eaton, A. D. Josey, W. D. Phillips und R. E. Benson, *Ibid.* **37**, 347 (1962).
- ³⁸ C. Heller und T. Cole, *Ibid.* **37**, 243 (1962).
- ³⁹ R. Kuhn und D. Rewicki, *Liebigs Ann.* **690**, 50 (1965).

- ⁴⁰ P. Dowd, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 4968 (1965).
- ⁴¹ R. Dietz, M. E. Peover und R. Wilson, *J. Chem. Soc. B* 75 (1968).
- ⁴² K. H. Hausser, *Z. Naturf.* **17a**, 158 (1962).
- ⁴³ G. M. Coppinger, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 501 (1957).
- ⁴⁴ H. Hogeveen und E. de Boer, *Rec. Trav. Chim.* **85**, 1163 (1966).
- ⁴⁵ F. Gerson, E. Heilbronner, W. A. Böll und E. Vogel, *Helv. Chim. Acta* **48**, 1494 (1965).
- ⁴⁶ A. Streitwieser, Jr., und R. A. Caldwell, *J. Org. Chem.* **27**, 3360 (1962).
- ⁴⁷ H. Brunner, K. H. Hausser, M. Rawitscher und H. A. Staab, *Tetrahedron Letters* 2775 (1966).
- ⁴⁸ z.B. F. Gerson, *Helv. Chim. Acta* **47**, 1941 (1964).
- ⁴⁹ B. H. J. Bielski und J. M. Gebicki, *Atlas of Electron Spin Resonance Spectra*, Academic Press, New York und London (1967);
H. Fischer, *Magnetische Eigenschaften freier Radikale in Landolt-Börnstein*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York (1965).
- ⁵⁰ Th. Zincke, *Liebigs Ann.* **363**, 255 (1908).
- ⁵¹ G. H. Stillson, D. W. Sawyer und C. K. Hunt, *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 303 (1945).
- ⁵² J. Pannell, *Chem. & Ind.* 1797 (1962).
- ⁵³ E. G. Jantzen und J. L. Gerlock, *J. Org. Chem.* **32**, 820 (1967).
- ⁵⁴ C. Besev, A. Lund, T. Vänngard und R. Hakansson, *Acta Chem. Scand.* **17**, 2281 (1963).
- ⁵⁵ R. Kuhn und F. A. Neugebauer, *Mh. Chem.* **95**, 3 (1964).
- ⁵⁶ A. D. Petrov, E. B. Sokolova und Ching Lang Kao, *Zh. Obshch. Khim.* **30**, 1107 (1960); *Chem. Abstr.* **55**, 375a (1961).
- ⁵⁷ P. Ludwig, T. Layloff und R. N. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 4568 (1964).
- ⁵⁸ G. A. Russell und G. R. Underwood, *J. Phys. Chem.* **72**, 1074 (1968).
- ⁵⁹ A. Berndt, *Angew. Chem.* **80**, 666 (1968).
- ⁶⁰ H. Baldock, N. Levy und C. W. Scaife, *J. Chem. Soc.* 2627 (1949).
- ⁶¹ G. Edgar, G. Calingaert und R. E. Marker, *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 1486 (1929).
- ⁶² M. S. Newman, A. Arkell und T. Fukunaga, *Ibid.* **82**, 2498 (1960).
- ⁶³ B. B. Corson, H. E. Thiefenthal, G. R. Atwood, W. J. Heintzelmann und W. L. Reilly, *J. Org. Chem.* **21**, 584 (1956).
- ⁶⁴ G. Wittig und R. W. Hoffmann, *Chem. Ber.* **95**, 2718 (1962).
- ⁶⁵ Ramart-Lucas, *Ann. Chim. Phys.* **8**, 30, 382 (1913).
- ⁶⁶ H. R. Nace, *Organic Reactions* Vol. 12; S.86.

* Der Name Hyperkonjugation wird nicht verwendet, die Winkelabhängigkeit von a^H und a^N zeigt eindeutig das Vorliegen von C—N-Hyperkonjugation).