

ANIONEN-RADIKALE PHENYL-SUBSTITUIERTER NITROBENZOLE

A. BERNDT, R. VOLLAND und K. DIMROTH

Institut für Organische Chemie der Universität Marburg (Lahn)

(Received in Germany 7 May 1969; Received in the UK for publication 19 May 1969)

Zusammenfassung—Eine Reihe phenyl-substituierter Nitrobenzole wurde zu Anionen-Radikalen reduziert, die ESR-spektroskopisch untersucht wurden. Die Spindichteverteilung einiger dieser Radikale wurde durch SCF-HMO-Rechnung ermittelt. Berechnete und experimentelle ^{13}C -Kopplungskonstanten des Anions-Radikals des 2,4,6-Triphenylnitrobenzols stimmen befriedigend überein, wenn beim Radikal des [2- ^{13}C]-2,4,6-Triphenyl-nitrobenzols C—C-Hyperkonjugation berücksichtigt wird.

Abstract—Some phenyl substituted nitrobenzenes were reduced to their anion radicals, and investigated by ESR spectroscopy. The spin density distributions of some of these radicals were calculated by the SCF-MO method. Satisfactory agreement between calculated and experimental ^{13}C hyperfine coupling constants of the anion radical of 2,4,6-triphenylnitrobenzene is only obtained if C—C-hyperconjugation is taken into account for [2- ^{13}C]-2,4,6-triphenylnitrobenzene.

WÄHREND die Anionen-Radikale (AR) alkyl-substituierter Nitrobenzole sehr ausführlich untersucht wurden,¹⁻⁴ liegen nur wenige Angaben über Anionen-Radikale phenyl-substituierter Nitrobenzole vor.⁵⁻⁷ In unserem Laboratorium waren phenyl-substituierte Nitrobenzole z.T. bei der Decarboxylierung phenylierter Nitrobenzoesäuren,⁸ meist aber als Zwischenprodukte bei der Darstellung arylierter Phenoxyle⁹ erhalten worden.¹⁰ In diesem Zusammenhang wurden auch einige 2,4,6-Triphenylnitrobenzole synthetisiert, die an definierten Stellen des Moleküls mit ^{13}C markiert waren.¹¹ Die Ermittlung der ^{13}C -Kopplungskonstanten der AR dieser Verbindungen war von Interesse im Hinblick auf die Frage, welchen C-Atomen in AR sterisch gehinderter Nitrobenzole ^{13}C -Kopplungskonstanten zuzuordnen sind, die erheblich grösser gefunden wurden, als auf Grund der berechneten Spindichteverteilung zu erwarten war.^{2-4, 12a} Ausserdem erwarteten wir von diesen Messwerten einen Hinweis auf die Ursache von Diskrepanzen, die zwischen experimentellen und berechneten ^{13}C -Kopplungskonstanten des 2,4,6-Triphenyl-phenoxyls aufgetreten waren.⁹

Stickstoff- und Protonen-Kopplungskonstanten. Von den phenyl-substituierten Nitrobenzolen sind bisher nur 2- und 4-Phenyl-nitrobenzol zu AR reduziert worden.⁵⁻⁷ Wir haben 2,4,6-Triphenyl-nitrobenzol und weitere mehrfach phenylierte Nitrobenzole—sowie einige Vergleichssubstanzen—durch Elektrolyse in Acetonitril unmittelbar in der ESR-Zelle zu Anionen-Radikalen reduziert.^{12b.} * Die Kopplungskonstanten der ESR-Spektren sind zusammen mit Vergleichsdaten aus der Literatur

* Inzwischen wurde 2,4,6-Triphenylnitrobenzol auch mit Kalium in Dimethoxyäther reduziert. [M. Tr. Jones und M. J. Feighan (*J. Am. Phys.* **49**, 5549 (1968))]. Die Stickstoffkopplung des Radikals ist mit 6.7 Gauss nur halb so gross wieder von uns gefundene Wert (13.3 Gauss), die Aufspaltung der Meta-Protonen (1.1 Gauss) wurde von den Autoren nicht beobachtet.

in Tabelle 1 zusammengestellt. Abb. 1 zeigt das ESR-Spektrum des AR des 2,6-Diphenyl-nitrobenzols.

Die im Vergleich zu den Radikalen 1 bis 3 erheblich grösseren Stickstoffkopplungskonstanten a^N der Radikale 4, 6 und 8 bis 11 lassen auf eine Zunahme der Spindichte

TABELLE 1. STICKSTOFF- UND PROTONEN-KOPPLUNGSKONSTANTEN^a

Rad. Nr.	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	a^N	a^H			Lit
							2-6	3-5	4	
1	H	H	H	H	H	10.32	3.39	1.09	3.97	6
	C ₆ H ₅	H	H	H	H	9.8	3.16	1.18	3.95	
						9.85 ^b	3.21 ^b	1.17 ^b	3.99 ^b	
2	CH ₃	H	H	H	H	11.0	3.12	1.04	3.91	2
	H	H	C ₆ H ₅ ^c	H	H	9.4	3.2	1.1	—	
						9.84	3.6	—	—	
3	H	H	CH ₃	H	H	10.79	3.39	1.11	3.98 ^c	2
	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	H	H	9.9	2.8	0.8	—	
						16.0	—	0.94	1.48	
4	C ₆ H ₅	H	H	H	C ₆ H ₅	16.0	—	0.94	1.48	2
5	CH ₃	H	H	H	CH ₃	17.8	0.85 ^d	0.88	1.41	
6	C ₆ H ₅	H	C(CH ₃) ₃	H	C ₆ H ₅	16.6	—	0.95	—	
7	C(CH ₃) ₃	H	C(CH ₃) ₃	H	C(CH ₃) ₃	19.0	—	0.8	—	4
8	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	13.3	—	1.1	—	
9	CH ₃	H	C ₆ H ₅	H	CH ₃	15.7	1.1 ^d	1.1	—	
10	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	16.8	—	1.0	—	2
11	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	17.8	—	—	—	
	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	20.5	—	—	—	
12	C ₆ H ₅	H	COOCH ₃	H	C ₆ H ₅	7.9	—	0.94	—	2
13	CH ₃	H	COOCH ₃	H	CH ₃	10.6	1.8 ^d	0.9	0.24 ^e	
14	H	H	COOCH ₃	H	H	7.7	3.1	1.1	0.36 ^e	
						7.73	3.11	—	—	6

^a in Acetonitril.

^b in Dimethoxyäthan.

^c a^H der Phenyl-Protonen: *o*, *m*, *p*. 0.6, 0.3, 0.6 (vergl. cit. 7).

^d Methyl-Protonen-Kopplung.

^e Methyl-Protonen der COOCH₃-Gruppe.

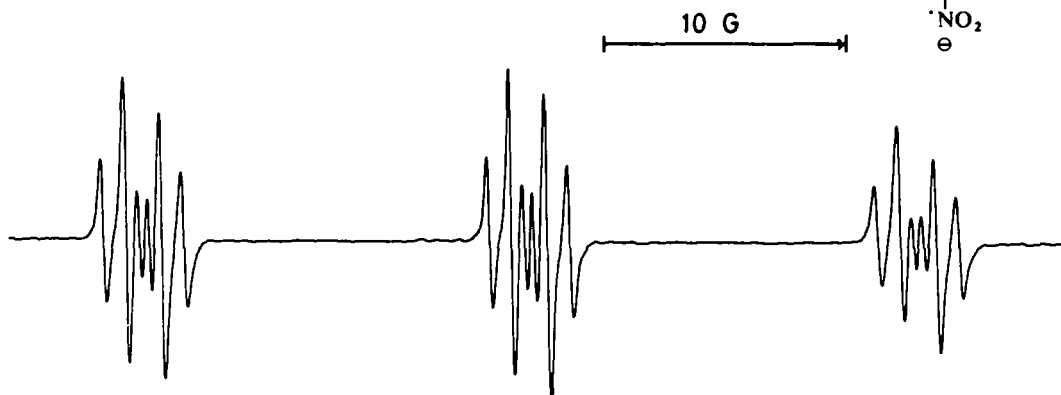
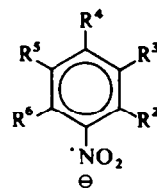


ABB. 1 ESR-Spektrum des AR des 2,6-Diphenyl-nitrobenzols.

am Stickstoff schliessen. Diese Zunahme kann—wie bei den alkyl-substituierten Nitrobenzol-Anion-Radikalen^{1-4, 14}—auf Verdrillung der Nitrogruppe gegen die Ebene des Benzolkerns um die C-N-Bindung zurückgeführt werden. Ursache für die Verdrillung ist die sterische Behinderung der Nitrogruppe durch die *o,o'*-Substituenten.^{1, 14}

Ein Vergleich der Stickstoff-Kopplungen der AR des 2,6-Diphenyl-nitrobenzols 4 ($a^N = 16.0$) und des 2,6-Dimethyl-nitrobenzols 5 ($a^N = 17.8$ G) zeigt, dass die Wirkung der Methylgruppen auf die Verdrillung der Nitrogruppe etwa ebenso stark ist wie die der Phenyl-Substituenten. Die Differenz von 1.8 G dürfte zum grössten Teil auf dem elektronen-donatorischen induktiven Effekt der Methylgruppen beruhen. Da die Hyperfeinstruktur der Protonen in den Phenyl-Substituenten nicht aufgelöst werden konnte, die Linienbreite aber nur 0.2 G beträgt, muss die Spindichte in den Phenylgruppen sehr klein sein. Damit scheidet ein wirksamer Einfluss der Phenylgruppen auf die Spindichteverteilung des Radikals 4 durch Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in diese Phenyl-Substituenten hinein aus.

Spindichteverteilung. Die Spindichteverteilung der Radikale 1, 2, 4-9 und 12-14 wurde nach dem SCF-HMO-Verfahren von McLachlan¹³ mit $\lambda = 1.2$ berechnet. Die verwendeten Coulomb- bzw. Resonanz-Integrale α bzw. β ergeben sich aus den Beziehungen (a) und (b) mit den Parametern h_X und k_{Y-Z} der Tabelle 2.

$$\alpha_X = \alpha_C + h_X \cdot \beta_{C-C} \quad (a)$$

$$\beta_{Y-Z} = k_{Y-Z} \cdot \beta_{C-C} \quad (b)$$

TABELLE 2

X[-j] ^a	h_X	Lit.	Y-Z	k_{Y-Z}	Lit.
C[-H]	0	15	C=C	1	15
C[-CH ₃]	-0.08	16	C-C	0.9	15
C[-C(CH ₃) ₃]	-0.1	16	C-C	0.75	5
H ₃ [≡C]	-0.5	14, 15	C≡H ₃	2.5	14, 15
(CH ₃) ₃ [≡C]	-0.5	16	C≡(CH ₃) ₃	2.5	16
O[-N]	1.45 ^b	14	C-N	1.2	14
N[-O]	2.2	14	N-O	1.67	14
O[-C]	2.0	5	C-O	1.2	5
O[=C]	1.5	5	C=O	1.6	5

^a [-j]: der Substituent j dient zur genauern Kennzeichnung von X.

^b für Acetonitril als LM.

Für *t*-Butyl-gruppen wurden die gleichen Hyperkonjugations-Parameter verwendet wie für Methyl-gruppen,¹⁶ der grössere induktive Effekt der *t*-Butylgruppen wurde berücksichtigt. Verdrillungen wurden wie üblich¹⁵ durch

$$\beta_{(\varphi)} = \beta_{(\varphi=0)} \cdot \cos \varphi \quad (c)$$

erfasst.

Aus den berechneten Spindichten wurden die Kopplungskonstanten von Protonen mit Hilfe der McConnell-Beziehung (d)

$$a^H = Q_{C-H}^H \cdot \rho_C \quad (Q_{C-H}^H = -23.7 \text{ G})^{14} \quad (d)$$

die Stickstoff-Kopplungskonstanten mit Hilfe der Beziehung (e) von Rieger und Fraenkel¹⁴ berechnet.

$$a^N = Q_{N-O}^N \cdot \rho_N + 2 Q_{O-N}^N \cdot \rho_O \quad (e)$$

$$(Q_{N-O}^N = 99 \pm 10 \text{ G}; \quad Q_{O-N}^N = -35.8 \pm 5.9 \text{ G})^{14}$$

Zuerst wurden die Verdrillungswinkel der Phenyl-Substituenten in den AR des 2-Phenyl- bzw. 4-Phenyl-nitrobenzols ermittelt. Dazu wurde die berechnete Spindichte durch Variation der Verdrillungswinkel an die experimentellen Kopplungskonstanten angepasst. Bei Variation um je 5° findet man $\varphi_2 = 55^\circ$ und $\varphi_4 = 40^\circ$.

Die so gewonnenen Verdrillungswinkel wurden bei allen anderen Radikalen beibehalten. Eine genauere Ermittlung der Verdrillungswinkel der Phenyl-Substituenten der Radikale 4 und 8 war nicht möglich, da die Hyperfeinstruktur der Protonen der Phenylgruppen dieser Radikale nicht aufgelöst werden konnte. Da die Linienbreiten der ESR-Spektren von 4 und 8 nur 0.2 bzw. 0.7 G betragen, müssen die Spindichten in den Phenyl-Substituenten so klein sein, dass ein Fehler im Verdrillungswinkel von 10° keinen wesentlichen Einfluss auf die Spindichteverteilung dieser Radikale hat. Der Verdrillungswinkel der Nitrogruppe φ_{C-N} der Radikale 4 und 5 wurde durch Anpassung der berechneten Spindichten an die Kopplungskonstanten der Protonen an C-4 bestimmt. In beiden Fällen erhält man bei Variation um je 5° $\varphi_{C-N} = 65^\circ$. Mit den für diesen Winkel berechneten Spindichten (Tabelle 3)

TABELLE 3. BERECHNETE SPINDICHTEN DER RADIKALE 1, 2, 4-9 UND 12-14

Radikal	φ_{C-N}	ρ_N	ρ_O	ρ_{C-1}	$\rho_{C-2,6}$	$\rho_{C-3,5}$	ρ_{C-4}
1	0	0.238	0.193	0.007	0.141 0.131	-0.050 -0.043	0.161
2	0	0.225	0.185	0.012	0.129	-0.039	0.156
4	65	0.356	0.237	0.025	0.044	-0.015	0.063
5	65	0.376	0.245	0.008	0.042	-0.014	0.061
6	65	0.360	0.238	0.020	0.044	-0.016	0.057
7	70 ^a	0.401	0.255	0.003	0.029	-0.010	0.039
8	65	0.328	0.221	0.038	0.041	-0.009	0.067
8	60	0.306	0.214	0.040	0.051	-0.013	0.079
9	65	0.345	0.229	0.020	0.040	-0.008	0.067
12	65 ^b	0.315	0.216	0.053	0.039	-0.004	0.074
	65 ^c	0.295	0.205	0.067	0.036	0.005	0.077
13	65 ^b	0.333	0.224	0.032	0.039	-0.002	0.074
	65 ^c	0.311	0.212	0.046	0.036	0.006	0.079
14	0 ^b	0.216	0.183	0.025	0.123	-0.030	0.159
	0 ^c	0.203	0.177	0.035	0.114	-0.020	0.153

^a für diesen Winkel ist die berechnete Stickstoff-Kopplung (21.3 G) um 13% grösser als der exp. Wert (19.0 G); Erläuterung s. im Text.

^b $k_{C-C} = 0.75^{17}$

^c $k_{C-C} = 0.9$

und Beziehung (e) erhält man Stickstoff-Kopplungskonstanten von 17.8 G für 4 (exp. 16.0 G) und 19.6 G für 5 (exp. 17.8 G). Beide Werte sind um ca. 10% grösser als die experimentellen Konstanten.

Möglicherweise beruht diese Diskrepanz auf sterischer Behinderung der Solvation der Nitrogruppe durch die beiden *ortho*-Substituenten. Da bessere Solvatisierung der Nitrogruppe durch polare Lösungsmittel zum Anwachsen von a^N führt¹⁴ (Bevorzugung der Grenzstruktur a), sollte geringere Solvation entsprechend kleinere Stickstoff-Kopplungskonstanten bewirken (Bevorzugung der Grenzstruktur b). Rechnerisch lässt sich unterschiedliche Solvation durch Änderung der Elektronegativität der Sauerstoff-Atome, also durch verschiedene h_o -Werte in Bez. (a) berücksichtigen (vgl. $h_o = 1.40; 1.45$ bzw. 1.80 für Dimethylformamid, Acetonitril bzw. Wasser).¹⁴ Da keine experimentellen Beweise für die angenommene geringere Solvation vorliegen, wurde in unseren Rechnungen keine Änderung von h_o vorgenommen.



Mit den an den Radikalen 2 und 5 ermittelten Verdrillungswinkeln $\varphi_4 = 40^\circ$ und $\varphi_{C-N} = 65^\circ$ wurde dann die Spindichteverteilung des AR des 2,6-Dimethyl-4-phenyl-nitrobenzols 9 berechnet (Tabelle 3). Mit Bez. (e) erhält man daraus eine Stickstoff-Kopplung von 17.8 G (exp. 15.7) die um 13% grösser als der experimentelle Wert ist (Tabelle 4). Aus den ähnlichen Abweichungen bei 5 und 9 kann man schliessen, dass der Verdrillungswinkel der Nitrogruppe nicht von der Art des Substituenten in 4-Stellung abhängt.

Wir haben dann die Spindichteverteilung des AR des 2,4,6-Triphenyl-nitrobenzols 8 unter Verwendung der an den Radikalen 1, 2 und 4 ermittelten Verdrillungswinkel berechnet (Tabelle 3). Die daraus erhaltene Stickstoff-Kopplung ist aber mit 16.6 G um 25% grösser als der exp. Wert von 13.3 G. Da die Verdrillungswinkel der Phenyl-Substituenten nur einen sehr kleinen Einfluss auf die Spindichteverteilung von 8 haben, kann die Diskrepanz nur auf einem falschen Verdrillungswinkel der Nitrogruppe beruhen. Die zu klein gefundene Stickstoff-Kopplung spricht für eine teilweise Wiedereinebnung der Nitrogruppe bei 8. Bei 9 findet offenbar keine Wiedereinebnung statt.

Der Unterschied zwischen 8 und 9 kann darauf beruhen, dass Phenylgruppen einer Einebnung einen geringeren Widerstand entgegensetzen, da sie durch Verdrillung und Senkrechtsellung zum zentralen Kern ihren Raumbedarf herabsetzen können. Die zur Wiedereinebnung erforderliche Energie könnte durch bessere Delokalisierung in den 4-ständigen Substituenten hinein aufgebracht werden. Sind diese Annahmen richtig, dann sollte die teilweise Wiedereinebnung der Nitrogruppe und die damit verbundene Abnahme der exp. Stickstoff-kopplungen umso grösser sein, je besser der Substituent in 4-Stellung zur Delokalisierung geeignet ist. Ferner sollte der Effekt bei Phenylgruppen als sterisch hindernde Nachbarn grösser sein als bei Methylgruppen.

Wie ein Vergleich der Stickstoff-Kopplungen der AR des Nitro-benzols (10.32 G), 4-Phenyl-nitrobenzols (9.4 G) und 4-COOCH₃-Nitrobenzols (7.73 G) zeigt, zieht die COOCH₃-Gruppe weit wirksamer als die Phenylgruppe Spindichte aus der Nitrogruppe ab. Wir haben daher die AR des 2,6-Di-phenyl-4-COOCH₃- und des 2,6-Di-methyl-4-COOCH₃-nitrobenzols 12 und 13 dargestellt und ihre Spindichteverteilung mit den vorher ermittelten Verdrillungswinkeln berechnet. Für die Parameter der COOCH₃-Gruppe wurden die Werte von Hirayama und Isobe¹⁷ verwendet, die für 14 in Acetonitril ($h_o = 1.45$) zu $a^N = 8.2$ G führen (exp. 7.7 G). Benutzt man statt des ungewöhnlichen Parameters $k_{C-C} = 0.75$ ¹⁷ für die Einfach-


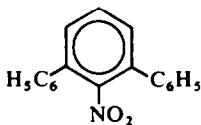
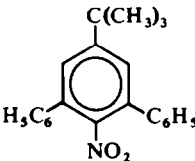
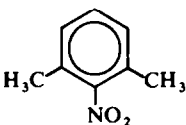

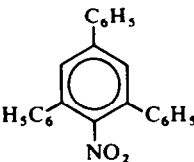
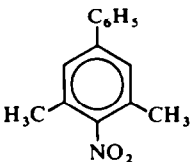
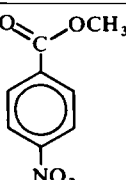
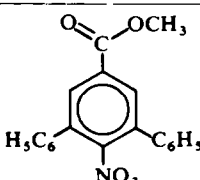
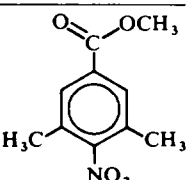
bindung zwischen Benzolkern und COOCH_3 -Gruppe den normalen Wert $k_{\text{C-C}} = 0.9$, so ergibt sich $a^{\text{N}} = 7.4$ G.

In Tabelle 4 sind die berechneten Stickstoff-Kopplungen den experimentellen Werten gegenübergestellt. Die Differenz $a_{\text{ber.}}^{\text{N}} - a_{\text{exp.}}^{\text{N}}$ beträgt beim Radikal 12.84% und beim Radikal 13.46% des exp. Wertes. Dieses Ergebnis spricht für die geschilderten Annahmen. Während der Unterschied des Raumbedarfs von Methyl- und Phenyl-Substituenten in den Radikalen 4 und 5 nur gering ist, wird er für Radikale mit zur Delokalisierung geeigneten Substituenten in 4-Stellung beträchtlich.

Auf Grund dieser Ergebnisse wurde die Spindichteverteilung des AR des 2,4,6-Triphenyl-nitrobenzols auch für kleinere Verdrillungswinkel als bei 4 berechnet. Für $\varphi_{\text{C-N}} = 60^\circ$ ergibt sich $a^{\text{N}} = 15.0$ G, ein Wert, der um 13% grösser als die exp. Kopplung liegt. Abweichungen dieser Grössenordnung waren auch bei den Radikalen 4 und 5 aufgetreten.

^{13}C -Kopplungskonstanten. Bei den Radikalen 4, 6, 10 und 11 konnten Hyperfeinstrukturlinien von natürlich vorkommendem ^{13}C beobachtet werden (Abb. 2). Auf Grund der relativen Intensitäten der Satellitenbanden zum Hauptpeak müssen die Konstanten von 7.4–7.8 G zwei äquivalenten C-Atomen im Molekül zugeordnet

TABELLE 4. EXP. UND BER. STICKSTOFF-KOPPLUNGSKONSTANTEN

			
Exp. 10.32	16.0	16.6	17.8
Ber. 10.3	17.8	18.6	19.6
Δ —	+11%	+12%	+10%
			
Exp. 9.4	13.3	15.7	
Ber. 9.0	16.6	17.8	
Δ - 4%	+25%	+13%	
			
Exp. 7.73	7.9	10.6	
Ber. 7.4	14.5	15.5	
Δ - 4%	+84%	+46%	

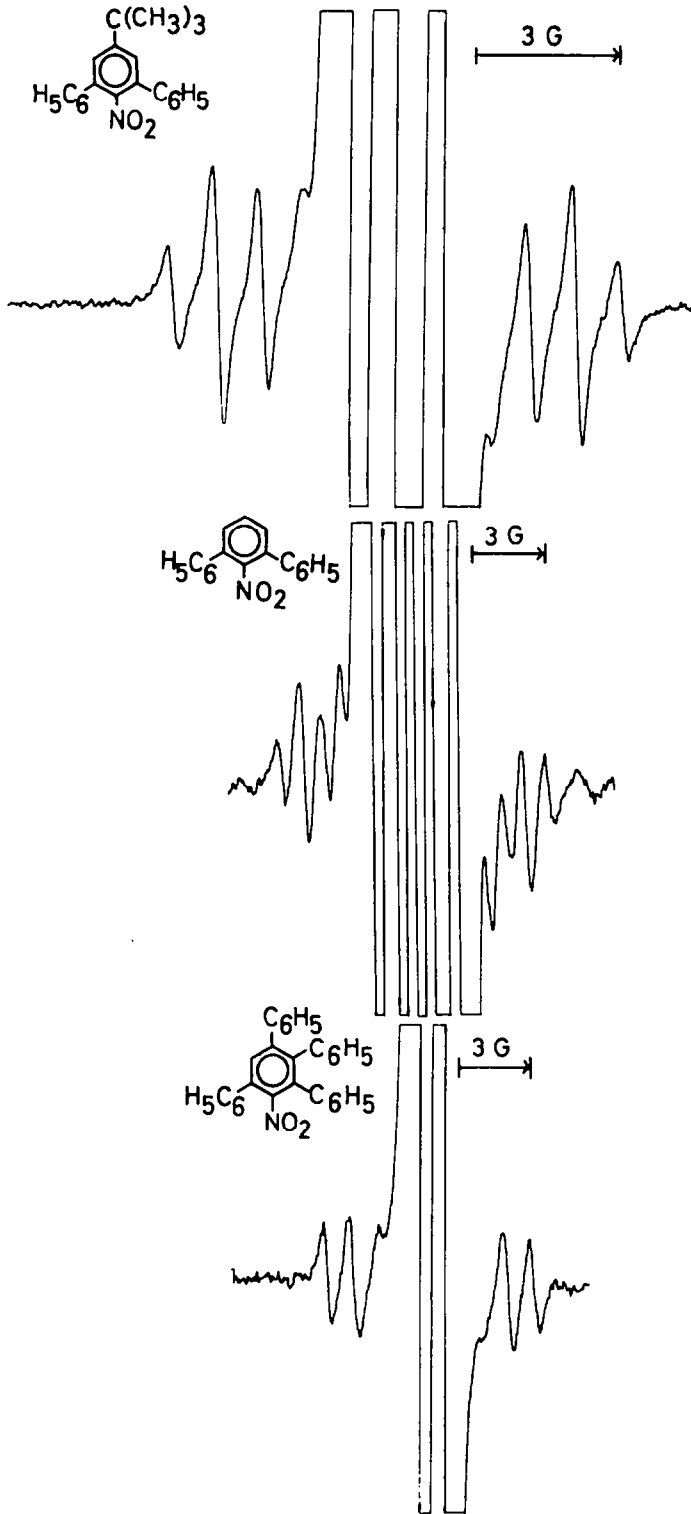


ABB. 2 ^{13}C -Hyperfinestruktur der ESR-Spektren der Radikale 4, 6 und 10 (abgebildet ist nur die mittlere der drei Signalgruppen, bei der keine Satellitenbanden des natürlich vorkommenden ^{15}N auftreten)

werden. Dem Spektrum des AR 6 kann ausserdem eine Kopplung von 5.5 G für ein C-Atom entnommen werden. Ein ähnlicher Wert (5.2 G) wurde beim AR 7 gefunden,⁴ bei dem die Kopplung für die zwei C-Atome 9.4 G beträgt.

Das AR des 2,4,6-Triphenyl-nitrobenzols ist wesentlich unbeständiger und konnte daher nicht in einer Konzentration erzeugt werden, die die Beobachtung der natürlichen ¹³C-Satelliten erlaubt. Hier standen uns von der Synthese ¹³C-markierter Phenoxyle her¹¹ 2,4,6-Triphenyl-nitrobenzole zur Verfügung, die in 1-, 2- und 4-Stellung zu etwa 55% mit ¹³C angereichert sind. Die ESR-Spektren der markierten Radikale sind zusammen mit dem des unmarkierten Radikals in Abb. 3 wiedergegeben. Alle gemessenen ¹³C-Konstanten sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

TABELLE 5. ¹³C-KOPPLUNGSKONSTANTEN (IN GAUSS)

Radikal	a^{13C}			
	Exp.	Ber.		
		Bez. (f)	Bez. (g)	Bez. (f) und (g)
4	7.5 ^a	1.2†	5.8	7.0†
6	7.4 ^a	1.3†	5.9	7.2†
7	5.5 ^b	-8.3 ± 1.5 ^c ‡		8.2†
	9.4 ^a	1.2†	7.0	
10	5.2 ^b	-9.0 ± 1.6 ^c ‡		8.2†
	7.4 ^a			
11	7.8 ^a			
8 ^a				
1- ¹³ C	6.0	-7.0 ± 1.2 ^e -4.5 ± 0.6 ^d		
2- ¹³ C	6.5	1.2 ^e	4.6 ^e	5.8 ^e
4- ¹³ C	3.3	2.8		

^a zwei äquival. C-Atome.

^b ein C-Atom.

^c mit den Parametern von cit 18.

^d mit $Q_{N-C}^C = -12 \pm 2$ G (s. S.4389).

^e die in cit 12a angegebenen Rechenwerte wurden mit den Parametern von cit 3 für die Nitrogruppe und $\varphi_{C-N} = 55^\circ$ erhalten.

* Rechenwerte für $\varphi_{C-N} = 60^\circ$.

† für C-Atome in *ortho*-Stellung zur Nitrogruppe.

‡ für C-Atom, das die Nitrogruppe trägt.

¹³C-Kopplungskonstanten hängen nach Karplus und Fraenkel¹⁹ von der Spindichte am betreffenden C-Atom ρ_C und von den Spindichten ρ_{X_i} der Nachbaratome X_i ab:

$$a^{13C} = (-12.7 + \sum Q_{C-X_i}^C) \cdot \rho_C + \sum (Q_{X_i-C}^C \cdot \rho_{X_i}) \quad (f)$$

Die σ - π -Parameter Q^C betragen: (alle Werte in Gauss)

$$\begin{array}{lll} Q_{C-H}^C = 19.5 & Q_{C-C'}^C = 14.4 & Q_{C-N}^C = -2 \pm 2^{18} \\ Q_{H-C}^C = 0 & Q_{C'-C}^C = -13.9 & Q_{N-C}^C = 20.5 \pm 4^{18} \end{array}$$

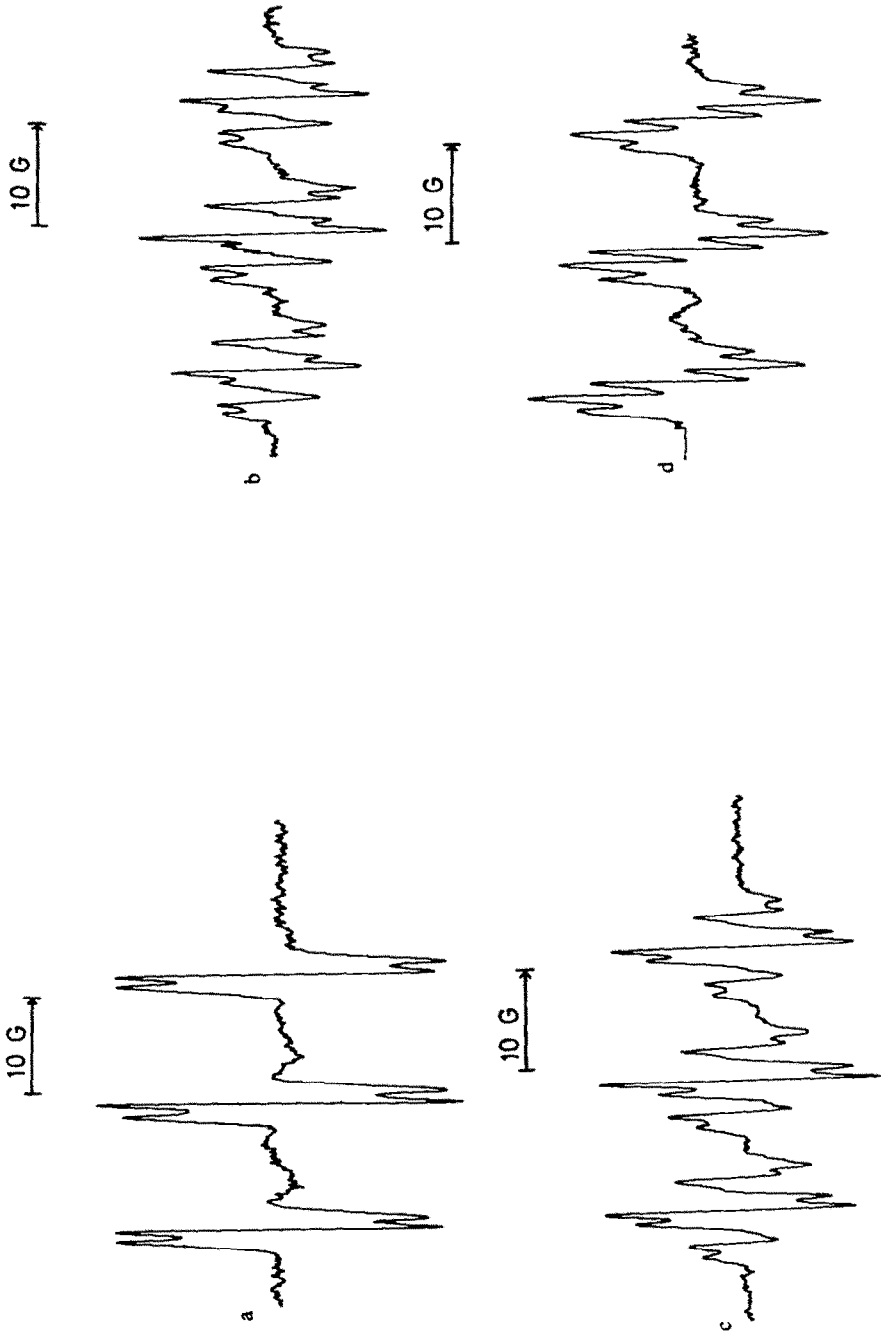


Abb. 3 ESR-Spektren des Anion-Radikals des 2,4,6-Triphenylnitrobenzols:

- (a) unmarkiert,
- (b) [1- ^{13}C]- (c) [2- ^{13}C]- (d) [4- ^{13}C]-markiert.

Die Parameter Q_{C-C}^C und Q_{C-C}^C gelten für sp^2-sp^2-C-C -Bindungen des Abstandes 1.38 Å

Der Parameter Q_{N-C}^C wird in der vorliegenden Arbeit zu -12 ± 2 G bestimmt (s.u.).

Aus den Spindichten der Tabelle 3 berechnet man mit Bez. (f) ^{13}C -Konstanten, die in Tabelle 5 den exp. Werten gegenübergestellt sind. Für die C-Atome 1 und 4 des AR des 2,4,6-Triphenyl-nitrobenzols erhält man eine befriedigende Übereinstimmung, für das C-Atom 2 ist die exp. Konstante mit 6.5 G erheblich grösser als der berechnete Wert von 1.2 G. Unerwartet grosse ^{13}C -Konstanten wurden schon früher bei AR sterisch gehinderter Nitrobenzole gefunden,²⁻⁴ die Radikale 4, 6, 8, 10 und 11 stellen weitere Beispiele dar. Eine Deutung der grossen Kopplungen scheiterte in erster Linie daran, dass es exp. nicht möglich war, diese Konstanten bestimmten C-Atomen im Molekül zuzuordnen.³ Der Befund am AR des $[2-^{13}C]$ -2,4,6-Triphenyl-nitrobenzols legt nahe, dass auch die unerwartet grossen ^{13}C -Kopplungen anderer Radikale den *ortho*-C-Atomen zuzuordnen sind. Der Mechanismus, der zu den unerwartet grossen Konstanten führt, ist C—C-Hyperkonjugation.^{12a} ^{13}C -Kopplungskonstanten, die auf C—C-Hyperkonjugation beruhen, lassen sich mit Hilfe der bekannten Bez. (g)²⁰ berechnen:

$$a^{13C} = B \cdot \cos^2 \theta \cdot \rho^\pi \quad (g)$$

Dabei bedeutet θ den Winkel zwischen den Achsen von p - und σ -Orbital, der bei ebenen π -Radikalen 90° , bei um den Winkel φ verdrehten π -Radikalen $(90 - \varphi)^\circ$ beträgt; $B = 18-20$ G ist eine Proportionalitätskonstante und ρ^π in diesem Fall die Spindichte am Stickstoff.

Berücksichtigt man beim AR des $[2-^{13}C]$ -2,4,6-Triphenyl-nitrobenzols und den Radikalen 4, 6 und 7 diese C—C-Hyperkonjugation, so erhält man in allen Fällen eine befriedigende Übereinstimmung zwischen exp. und ber. ^{13}C -Kopplungskonstanten (Tabelle 5).

Ein weiterer Anlass zur Ermittlung der ^{13}C -Konstanten des AR 8 war die exp. Überprüfung einer Theorie, nach der die σ - π -Parameter Q_{C-C}^C und Q_{C-C}^C die für sp^2-sp^2-C-C -Bindungen des Abstandes 1.38 Å gelten, mit wachsendem Bindungsabstand grösser werden sollen.¹⁹ Abstände zwischen sp^2 -C-Atomen zweier Phenylkerne betragen ca. 1.48 Å.²¹ Bei Radikal 8 sollten für die phenylgruppentragenden C-Atome 2 und 4 dann die exp. ^{13}C -Konstanten grösser gefunden werden als die für kürzere Bindungen berechneten Werte. Diese Voraussage ist erfüllt (Tabelle 5). Aber auch für C-1 ist die Übereinstimmung von exp. und ber. ^{13}C -Konstante nicht überzeugend. Da die berechnete Spinverteilung von 8 nicht durch genügend exp. Daten ausreichend gesichert werden kann, scheint es nicht gerechtfertigt, die σ - π -Parameter für C—C-Bindungen des Abstandes 1.48 Å aus den Spindichten und Kopplungskonstanten des AR des 2,4,6-Triphenyl-nitrobenzols zu berechnen.

Ermittlung des σ - π -Parameters Q_{N-C}^C . Für die AR 6 und 7 wurden ^{13}C -Konstanten von 5.5 bzw. 5.2 G⁴ für ein C-Atom gefunden (Tabelle 5). Für die *para*-C-Atome der Radikale 6 und 7 berechnet man aus den Spindichten der Tabelle 3 und Bez. (f) ^{13}C -Konstanten von 2.5 bzw. 1.7 G. Die gefundenen ^{13}C -Konstanten können also nicht den *para*-C-Atomen zugeordnet werden. Die ^{13}C -Konstanten der C-Atome, die die Nitrogruppe tragen, hängen von den σ - π -Parametern Q_{C-N}^C und Q_{N-C}^C ab:

$$a^{13C} = 16.1 \cdot \rho_1 + Q_{C-N}^C \cdot \rho_1 + Q_{N-C}^C \cdot \rho_N - 27.8 \rho_2 \quad (h)$$

Mit den von Stone und Maki¹⁸ am *AR* eines Polyazins ermittelten Werten errechnet man für die C-Atome, die die Nitrogruppe tragen, ¹³C-Konstanten von -8.3 ± 1.5 G für 6 und -9.0 ± 1.6 G für 7. Die Übereinstimmung mit den exp. Werten ist ebenso schlecht wie für die *para*-C-Atome. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass es für die σ - π -Parameter von Stone und Maki keine weiteren exp. Bestätigungen gibt, während die übrigen σ - π -Parameter durch zahlreiche Untersuchungen fundiert werden konnten. Pople und Mitarbeiter²² haben durch SCF-MO-INDO-Rechnung für das C-Atom 1 des *AR* des Nitrobenzols eine ¹³C-Konstante von -5.2 G berechnet. Bei diesem Verfahren werden keine σ - π -Parameter benötigt.

Um den Einfluss der Verdrillung der Nitrogruppe auf a^{13C} für C-1 abzuschätzen, haben wir a^{13C} mit den Parametern von Stone und Maki für verschiedene Verdrillungswinkel φ_{C-N} für 7 berechnet. Es zeigt sich, dass die Verdrillung nur einen geringen Einfluss auf a^{13C} für C-1 hat, da die Zunahme der Spindichte am Stickstoff durch die Abnahme der Spindichten an C-2 und C-6 z.T. kompensiert wird (Gl. h).

Wir nehmen daher an, dass die betrachteten ¹³C-Konstanten der Radikale 6 und 7 den C-Atomen 1 zuzuordnen sind und ihnen negative Vorzeichen zukommen.

Mit den Spindichten der Tabelle 2 ergibt sich:

$$-5.5 = -0.9 + 0.02 \cdot Q_{C-N}^C + 0.36 \cdot Q_{N-C}^C \quad (i)$$

$$-5.2 = -0.8 + 0.003 \cdot Q_{C-N}^C + 0.40 \cdot Q_{N-C}^C \quad (j)$$

In beiden Gleichungen steht bei Q_{C-N}^C ein im Vergleich zu Q_{N-C}^C sehr kleiner Faktor. Q_{C-N}^C ist durch Bez. (k) mit Q_{C-N}^N verknüpft.²³

$$\frac{Q_{C-N}^N}{Q_{C-N}^C} \cong \frac{Q_{N-C}^N}{Q_{N-C}^C} \cong -0.46 \quad (k)$$

Da Q_{C-N}^N nach allen vorliegenden Ergebnissen dem Betrag nach kleiner als 7 G ist,²⁴ muss Q_{C-N}^C dem Betrag nach kleiner als 15 G sein. In den Gleichungen (i) und (j) können daher die Terme mit Q_{C-N}^C gegenüber solchen mit Q_{N-C}^C vernachlässigt werden. Damit vereinfachen sich diese Gleichungen zu

$$-4.6 = 0.36 \cdot Q_{N-C}^C$$

$$-4.4 = 0.40 \cdot Q_{N-C}^C$$

und man erhält

$$Q_{N-C}^C \cong -11 \text{ bzw. } -13 \text{ G}$$

Da die Spindichte am Stickstoff für verdrillte *AR* bei der Rechnung offenbar zu gross erhalten wird, folgt, dass Q_{N-C}^C dem Betrag nach grösser als die hier ermittelten Werte sein muss. Unter Berücksichtigung dieser Abweichung und der Vernachlässigung der Terme mit Q_{C-N}^C schlagen wir daher vor:

$$Q_{N-C,p,2}^C = -12 \pm 2 \text{ G}$$

Durch den Index sp^2 soll klargestellt werden, dass dieser Parameter für die Berechnung von ¹³C-Konstanten von sp^2 -C-Atomen gilt. Der entsprechende Parameter für sp^3 -C-Atome lässt sich aus der ¹³C-Kopplung des *AR* des Nitrotriptycens²⁵ von ± 7.5 G und $\rho_N = 0.468$ ²⁶ zu

$$Q_{N-C,p,3}^C = \pm 16 \text{ G}$$

berechnen.

Q_{N-C, ρ^2}^C ist durch Bez. (k) mit Q_{N-C, ρ^2}^N verknüpft, das sich so zu

$$Q_{N-C, \rho^2}^N = 5.5 \pm 1 \text{ G}$$

berechnet. Das Ergebnis steht in befriedigender Übereinstimmung mit den von Smejtek²⁷ für diesen σ - π -Parameter ermittelten Werten von +6.6 bzw. +7 G.

LITERATUR

- ¹ D. H. Geske, *Progress in Physical Org. Chem.* **4**, 125 (1967).
- ² D. H. Geske, J. L. Ragle, M. A. Bambenek und A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 987 (1964).
- ³ R. D. Allendoerfer und P. H. Rieger *Ibid.* **88**, 3711 (1966).
- ⁴ T. M. McKinney und D. H. Geske, *J. Chem. Phys.* **44**, 2277 (1966).
- ⁵ Y. Nakai, K. Kawamura, K. Ishizu, Y. Deguchi und H. Takaki, *Bull. Soc. Japan* **39**, 847 (1966).
- ⁶ A. H. Maki und D. H. Geske, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1854 (1961).
- ⁷ P. B. Ayscough, F. P. Sargent und R. Wilson, *J. Chem. Soc.* 5418 (1963).
- ⁸ K. Dimroth, K. Vogel und W. Krafft, *Chem. Ber.* **101**, 2215 (1968).
- ⁹ K. Dimroth, A. Berndt, F. Bär, A. Schweig und R. Volland, *Angew. Chem.* **79**, 69 (1967).
- ¹⁰ K. Dimroth, *Ibid.* **72**, 331 (1960).
- ¹¹ K. Dimroth, A. Berndt und R. Volland, *Chem. Ber.* **99**, 3040 (1966).
- ¹² ^a A. Berndt, *Tetrahedron Letters* 5439 (1968);
^b R. Volland, Dissertation Marburg (1967).
- ¹³ A. D. McLachlan, *Mol. Phys.* **3**, 233 (1960).
- ¹⁴ P. H. Rieger und G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.* **39**, 609 (1963).
- ¹⁵ A. Streitwieser, Jr., *Molecular Orbital Theory*. Wiley, New York (1961).
- ¹⁶ A. Berndt, *Tetrahedron* **25**, 37 (1969).
- ¹⁷ M. Hirayama und T. Isobe, *Bull. chem. Soc. Japan* **41**, 1502 (1968).
- ¹⁸ E. W. Stone und A. H. Maki, *J. Chem. Phys.* **39**, 1635 (1963).
- ¹⁹ M. Karplus und G. K. Fraenkel, *Ibid.* **35**, 1312 (1961).
- ²⁰ H. Lemaire, R. Ramasseul und A. Rassat, *Mol. Phys.* **8**, 577 (1964).
- ²¹ M. J. S. Dewar und H. N. Schmeising, *Tetrahedron* **11**, 96 (1960).
- ²² J. A. Pople, D. L. Beveridge und P. A. Dobosh, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4201 (1968).
- ²³ P. H. Rieger und G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.* **37**, 2795 (1962).
- ²⁴ P. T. Cottrell und P. H. Rieger, *Mol. Phys.* **12**, 149 (1967); T. Kubota, K. Nishikida, H. Miyazaki, K. Iwatami und Y. Oishi, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5080 (1968).
- ²⁵ R. H. Heller und P. H. Geske, *J. Org. Chem.* **31**, 4249 (1966).
- ²⁶ F. Gerson und R. N. Adams, *Helv. Chim. Acta* **48**, 1539 (1965).
- ²⁷ P. Smejtek, *Coll. Czech. Chem. Comm.* **31**, 2601 (1966).