

STERISCH STABILISIERTE VINYLNITROXIDE UND RADIKALANIONEN VON NITROSOALKENEN:¹ HYPERKONJUGATION IN VERDRILLTEN π -RADIKALEN—VI²

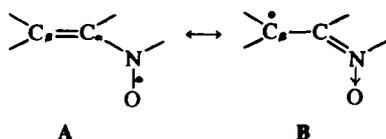
W. AHRENS, K. WIESER und A. BERNDT*

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg, D-3550 Marburg/Lahn, Lahnberge, Germany

(Received in Germany 27 January 1975; Received in the UK for publication 12 June 1975)

Abstract—Alkylvinyl nitroxides with considerable delocalisation of the unpaired electron into the vinyl group are obtained for the first time by spin trapping using the unusually stable nitrosoalkene 1. Increase of the coupling constants of the protons at C_α with increasing steric hindrance in the radicals is explained by hyperconjugation in twisted π -radicals. The phenyl vinyl nitroxide 2e is shown to be twisted to about 50° at the N-C_α-bond. Radical anions of nitrosoalkenes are described for the first time.

Vinylnitroxide, in denen die Vinylgruppe massgeblich an der Mesomerie des Radikals beteiligt ist, die also—entsprechend Grenzformel B—eine relativ grosse Spindichte am β -C-Atom aufweisen, konnten ESR-



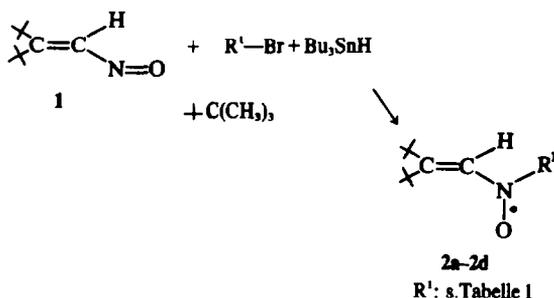
spektroskopisch bisher nicht nachgewiesen werden. Versuche zur Herstellung solcher Radikale^{4,5} führten zu Produkten, deren ESR-Kopplungskonstanten eher für die Konstitution von Alkylnitroxiden sprechen.⁵ Im Gegensatz dazu sind Vinylnitroxide mit kleiner Spindichte am β -C-Atom, d.h. geringer Beteiligung der Grenzformel B, als relativ stabile Radikale bekannt.⁶ Wegen der praktisch fehlenden Delokalisierung des ungepaarten Elektrons in die Vinylgruppe handelt es sich bei diesen Radikalen allerdings nur noch formal um Vinylnitroxide. Die geringe Stabilität der Vinylnitroxide mit grosser Spindichte an C_β beruht offenbar auf der hohen Reaktivität am C-Atom grosser Spindichte. Da die Reaktivität von Radikalen durch sterisch anspruchsvolle Substituenten am Ort hoher Spindichte drastisch herabgesetzt werden kann,^{2,7-11} sollten sich echte, d.h. Vinylnitroxide mit grosser Spindichte am β -C-Atom herstellen lassen, wenn das β -C-Atom sterisch stark abgeschirmt wird. Als geeignetes Ausgangsmaterial zur Herstellung derartiger Radikale bot sich das kürzlich von uns in anderem Zusammenhang synthetisierte 1,1-Di-*tert*-butyl-2-nitrosoäthylen (1)³ an.

VINYLNITROXIDE

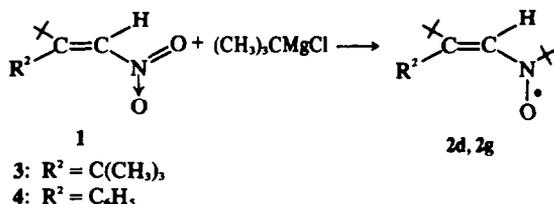
Darstellung und ESR-Ergebnisse

Entsprechend der Bildung von Phenyl- bzw. *tert*-Butyl-nitroxiden durch Spin-Abfangreaktionen (spin trapping)¹² mit Nitrosobenzol bzw. Nitroso-*tert*-butan haben wir die Alkyl-(β,β -di-*tert*-butyl)-vinyl-nitroxide 2a-2d durch Umsetzung von 1,1-Di-*tert*-butyl-2-nitrosoäthylen(1)³ mit Alkyl-Radikalen, die aus Alkyl-bromiden und Tri-*tert*-butyl-zinnhydrid¹³ erzeugt wurden, erhalten.

Das N-Phenyl-(β,β -di-*tert*-butyl)vinyl-nitroxid(2e) (R¹ = C₆H₅) und sein deuteriertes Analogon 2f (R¹ = C₆D₅) entstehen bei der Umsetzung von 1 mit Phenyl- bzw. Perdeuterophenyl-magnesiumbromid.

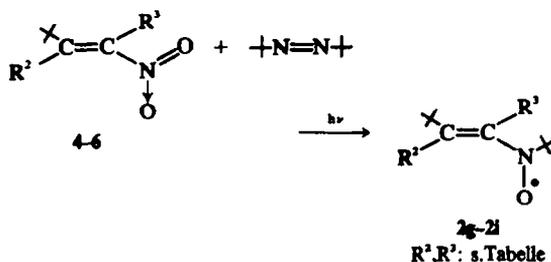


Die *tert*-Butyl-vinylnitroxide 2d und 2g konnten wir—in Analogie zu bekannten Synthesen von *tert*-Butylarylnitroxiden¹⁴—aus den Nitroalkenen 3 und 4 mit *tert*-Butylmagnesiumchlorid herstellen:



Durch Umsetzung der Nitroalkene 4, 5 und 6 mit photochemisch erzeugten *tert*-Butyl-Radikalen¹⁵ erhielten wir die Vinyl-nitroxide 2g, 2h und 2i.

Versuche, bei tiefer Temperatur Vinylnitroxide nachzuweisen, die an C_β eine Methylgruppe oder ein Proton tragen, führten bei keinem der aufgeführten Darstellungswege zum Erfolg. Die ESR-Spektren der Radikale 2a, 2b und 2e sind in Abb. 1 dargestellt, die ESR-Daten der neuen Radikale in Tabelle 1 zusammengestellt.



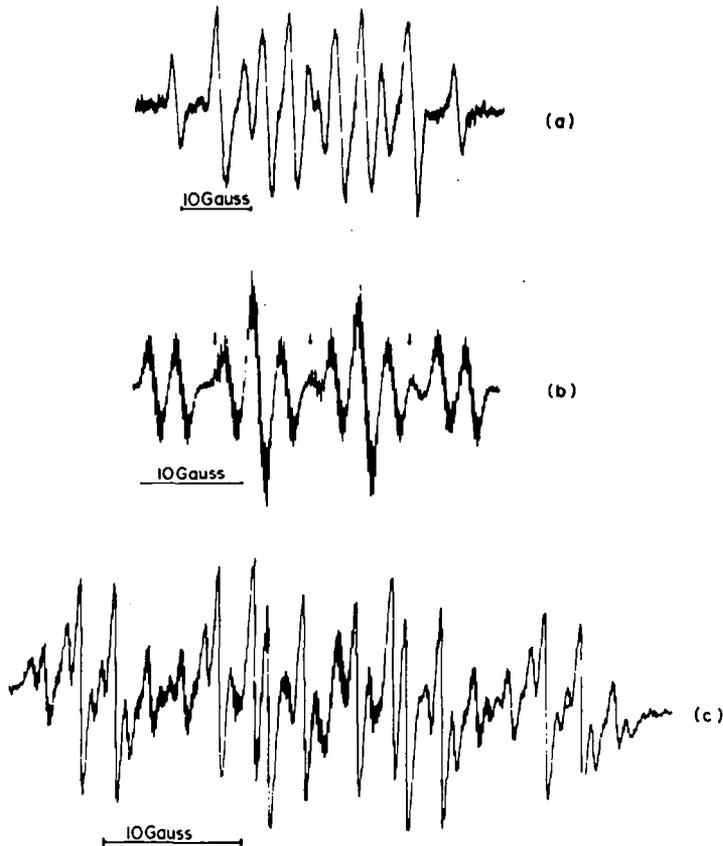
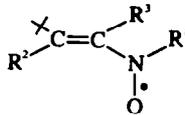


Abb. 1. ESR-Spektren der Alkyl-vinylnitroxide **2a** (a), **2b** (b) und **2e** (c) in Benzol bei 25° C. Senkrechte Pfeile bei (b) kennzeichnen ein weiteres, nicht identifiziertes Radikal, das als Nebenprodukt gebildet wird.

Tabelle 1. ESR-Kopplungskonstanten^a und g-Faktoren der Vinylnitroxide **2a-2l**



Radikal	R ¹	R ²	R ³	a ^N	a _{R¹} ^m	a _{R²} ^m	g ^b
2a	CH ₂ -C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	H	10.3	6.4(2H)	6.5	2.0054
2b	CH(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₃	H	10.3	2.6(1H) ^c	7.5	2.0054
2c	CD(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₃	H	10.3	0.4(1D)	7.5	2.0054
2d	(CH ₃) ₃	C(CH ₃) ₃	H	11.1	—	10.3	2.0056
2e	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	H	10.0	2.5 ^d 0.9 ^e	13.6	2.0056
2f	C ₆ D ₅	C(CH ₃) ₃	H	9.9	—	13.6	2.0056
2g	C(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅	H	10.2	—	3.6	2.0056
2h	C(CH ₃) ₃	CH(CH ₃) ₂	H	10.4	—	4.1	2.0059
2l	C(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	14.1 ^f	—	—	2.0050

^ain G = 10⁻⁴ T; ^b ± 0.0002; ^c 0.24 G (18H); ^d *o,p*-Protonen; ^e *m*-Protonen; ^f a^C = 9.9 G (2C).

DISKUSSION

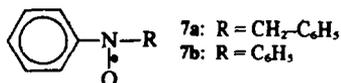
Alkylvinylnitroxide

Die Konstitution der in Tabelle 1 aufgeführten Vinylnitroxide wird durch ihre g-Faktoren bewiesen, die mit Ausnahme von **2l** im für Nitroxide ohne weitere Heteroatome charakteristischen Bereich 2.0054–2.0060 liegen.¹⁶ Sie steht in Einklang mit der Hyperfeinstruktur der ESR-Spektren.

Da die Kopplungskonstanten der Stickstoffatome a^N der Alkylvinylnitroxide **2a-2d**, **2g** und **2h** erheblich kleiner sind als die von Dialkylnitroxiden, die ca. 15 G betragen, muss man schliessen, dass das ungepaarte Elektron in

diesen Alkylvinylnitroxiden erheblich in die Vinylgruppe delokalisiert ist. Aus der Uebereinstimmung der a^N-Werte der Alkylvinylnitroxide **2a-2c**, **2g** und **2h** mit denen des Alkylphenylnitroxids **7a** (a^N = 10.4 G)^{16,17} folgt, dass die Vinylgruppe das ungepaarte Elektron vergleichbar gut delokalisiert wie die Phenylgruppe.

Da die Kopplungskonstanten der N-Atome der Radikale **2a** und **7a** praktisch gleich gross sind, schliessen wir, dass die Summe der Spindichten in der Vinylgruppe von **2a** gleich gross ist wie die Summe der Spindichten in der Phenylgruppe von **7a**. Letztere lässt sich unter Vernachlässigung der mit Sicherheit kleinen Spindichte



$$a^N = 25 \times \rho^N \quad (3)$$

am Verknüpfungs-C-Atom des Phenylrings aus den Kopplungskonstanten der Ringprotonen von 7a ($a_{\alpha, \beta}^H = 2.80$ G, $a_m^H = 0.94$ G)¹⁶ und der McConnell-Beziehung (1)¹⁸

$$a_{C-H}^H = -27 \times \rho_C \quad (1)$$

unter Berücksichtigung des negativen Vorzeichens von ρ_{C_m} zu $\Sigma \rho_C \approx 0.24$ berechnen. Die Summe der Spindichten der Vinylgruppe von 2a beträgt also $\rho_{C_\beta} + \rho_{C_\alpha} \approx 0.24$. Zur Ermittlung der in der Einleitung diskutierten Spindichte am β -C-Atom ρ_{C_β} fehlt also nur noch die Spindichte am α -C-Atom ρ_{C_α} . Diese kann nicht ohne weiteres aus $a_{C_\alpha}^H$ und Bez. (1) berechnet werden, da in Radikalen 2—wie im sterisch vergleichbaren Anion-Radikal des Nitroalkens 3⁷—mit Verdrillungen und daher mit einem Anteil durch Hyperkonjugation in $a_{C_\alpha}^H$, entsprechend Bez. (2),⁷ gerechnet werden muss:

$$a_{C_\alpha-H}^H = -27 \times \rho_{C_\alpha} + B^H \times \cos^2(90-\varphi) \times \rho_X \quad (2)$$

Hierbei ist φ der Verdrillungswinkel, ρ_X die Spindichte an dem Nachbaratom von C_α , das an der Verdrillung beteiligt ist, und B^H eine Proportionalitätskonstante, die ca. 50–60 G beträgt.^{19,20} Relativ kleine Verdrillungen, die nur einen geringen Einfluss auf die Spindichteverteilung im Radikal haben und daher nur kleine Änderungen der übrigen Kopplungskonstanten hervorrufen, können daher zu erheblich vergrößerten H-Kopplungskonstanten führen. Genau dieses Verhalten zeigen die Kopplungskonstanten der Alkylvinylnitroxide mit zunehmender sterischer Hinderung:

Radikal:	2g	2h	2a	2b	2d
a^N (in Gauss)	10.2	10.4	10.3	10.3	11.1
$a_{C_\alpha}^H$ (in Gauss)	3.6	4.1	6.5	7.5	10.3

Das gleichzeitige Anwachsen von a^N und $a_{C_\alpha}^H$ im sterisch stark gehinderten Radikal 2d zeigt, dass—zumindest hier—eine schwache Verdrillung um die N-C α -Bindung vorliegt. Nach unseren Ergebnissen an Anion-Radikalen von Nitroalkenen²¹ muss damit gerechnet werden, dass auch $a_{C_\alpha}^H$ im Radikal 2g noch einen kleinen Anteil durch Hyperkonjugation enthält. Da sterisch ungehinderte, und damit eindeutig ebene Alkylvinylnitroxide bisher experimentell nicht zugänglich sind, kann zur Zeit für ρ_{C_α} nur ein Maximalwert $\rho_{C_\alpha} = (3.6 / -27) = -0.13$ angegeben werden. Damit lässt sich die Spindichte ρ_{C_β} der Alkylvinylnitroxide 2a, 2b und 2h wie folgt eingrenzen:

$$0.24 < \rho_{C_\beta} < 0.37$$

Zur quantenmechanischen Berechnung der Spindichteverteilung von Vinylnitroxiden nach dem HMO-McLachlan-Verfahren²² wurden die kürzlich für Naphthyl-*tert*-butylnitroxide²³ vorgeschlagenen Parameter $h_0 = 1.70$; $h_N = 1.60$ und $k_{N-O} = 1.70$ verwendet, die mit $k_{C-N} = 1.06$, $k_{C-C_m} = 1.10$ ^{24,25} und $\lambda = 1.0$ für 7a Spindichten ergeben, die ausgezeichnet mit denen aus den experimentellen Daten und Bez. (1) und (3)²³

ermittelten übereinstimmen.

Für Alkylvinylnitroxide ergibt sich mit den beschriebenen Parametern und Bez. (3) die beste Übereinstimmung für a^N , wenn $k_{C-N} = 0.94$ verwendet wird. Die Variation von k_{C-N} berücksichtigt nach Bez. (4)²⁶ die unterschiedlichen Verdrillungswinkel φ der Radikale

$$k_{r, s(\varphi)} = k_{r, s(0)} \times \cos \varphi \quad (4)$$

Die so berechneten Spindichten für Alkylvinylnitroxide betragen: $\rho_0 = 0.39$, $\rho_N = 0.41$, $\rho_{C_\alpha} = -0.11$ und $\rho_{C_\beta} = 0.31$. Die berechnete Spindichte für C_β fügt sich gut in den oben abgeschätzten Bereich zwischen 0.24 und 0.37 ein. Aus $\rho_{C_\alpha} = -0.11$ und Bez. (1) lässt sich der Anteil der Kopplungskonstanten des Protons an C_α , der auf Spinpolarisation beruht, zu 2.9 G berechnen. Da der experimentelle $a_{C_\alpha}^H$ -Wert auch für das relativ wenig gehinderte Radikal 2g mit 3.6 G deutlich grösser ist, folgt nach Bez. (2), dass auch 2g noch geringfügig verdrillt ist. Die experimentelle Ermittlung der Spindichte an C_α mit Hilfe der Methode der Methyl-Substitution,⁷ d.h. anhand des Radikals 2i, scheiterte, da die zusätzliche Methylgruppe an C_α zu einer starken Verdrillung an der C-N-Bindung führt, wie die grosse Kopplungskonstante des Stickstoffatoms von 14.1 G beweist. Die stark verdrillte Konformation wird gestützt durch die ¹³C-Kopplungskonstanten von 9.9 G für zwei C-Atome, bei denen es sich um das C-Atom der Methylgruppe an C_α und das β -C-Atom handeln muss. Für das diesem β -C-Atom geometrisch entsprechende *ortho*-C-Atom des stark verdrillten [2-¹³C]- (2,4,6-Triphenyl)phenyl-*tert*-butyl-nitroxids haben wir kürzlich eine ¹³C-Kopplungskonstante von 8.9 G gefunden.¹⁵

Beim Versuch zur Herstellung des *tert*-Butyl- β -styrylnitroxids wurde ein Nitroxid mit den Kopplungskonstanten $a^N = 14.2$ G, $a^H = 0.95$ G und $a^H = 1.75$ G erhalten.⁴ McLachlan-Rechnungen mit den oben beschriebenen Parametern ergeben Spindichten, nach denen für dieses Radikal die Kopplungskonstanten $a^N = 10.4$ G, $a_\alpha^H = 2.9$ G und $a_\beta^H = 7.2$ G zu erwarten sind. Die Diskrepanz zu den gefundenen Werten zeigt, dass das erhaltene Nitroxid nicht die Konstitution des *tert*-Butyl- β -styrylnitroxids haben kann. Wahrscheinlich handelt es sich um ein polymeres Folgeprodukt mit den Konstitutionsmerkmalen eines Dialkylnitroxids.

Phenylvinylnitroxide

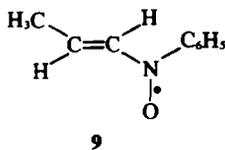
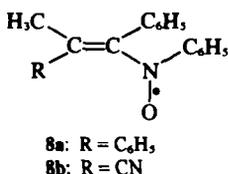
Da für die Alkylvinylnitroxide mit $R^1 = H$ gefunden wurde, dass die Vinylgruppe das ungepaarte Elektron vergleichbar gut delokalisiert wie eine Phenylgruppe, war zu erwarten, dass im Phenylvinylnitroxid die Spindichte im Phenylring praktisch so gross ist wie im Diphenylnitroxid 7b. Experimentell findet man aber, dass die Kopplungskonstanten der Phenylprotonen ($a_{\alpha, \beta}^H = 2.5$ G, $a_m^H = 0.9$ G) und damit nach Bez. (1) die Spindichten im Ring bei 2e deutlich grösser sind als bei 7b ($a_{\alpha, \beta}^H = 1.83$ G, $a_m^H = 0.79$ G).²⁷ Die Erklärung für diesen scheinbaren Widerspruch liefert die grosse Kopplungskonstante des Protons an C_α , die nach Bez. (2) eine erhebliche Verdrillung des Radikals 2e beweist. Diese Verdrillung erfolgt offensichtlich an der Bindung zwischen Nitroxid-Stickstoff und α -C-Atom der Vinylgruppe und führt damit zu einer sterischen Behinderung der Mesomerie mit der Vinylgruppe.

Die Spindichte am β -C-Atom von 2e lässt sich abschätzen, wenn man annimmt, dass ohne die beschrie-

bene Verdrillung die Spindichte an C_β praktisch gleich der Summe der positiven Spindichten in einem Phenylkern von **7b**, also 0.2 beträgt und der Zuwachs an positiver Spindichte im Phenylkern von **2e** gegenüber der von **7b** voll zu Lasten der Spindichte an C_β geht. Da die Kopplungskonstante des N-Atoms in **2e** praktisch gleich gross ist wie in **7b** ($a = 9.7$ G), erscheint diese Annahme gerechtfertigt. Aus der Zunahme um 0.08 ergibt sich die Spindichte an C_β von **2e** zu ca. 0.12.

HMO-McLachlan-Rechnungen mit den oben diskutierten Parametern ergeben für **2e** eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten a^N und $a_{\alpha,\beta}^H$ für $k_{N-C} = 1.0$ (Phenyl), $k_{C_\alpha-C_\beta} = 1.08$ und $k_{N-C_\alpha} = 0.6$ ($a^N = 9.90$; $a_{\alpha}^H = 2.43$; $a_{\beta}^H = 2.46$). Für die Spindichten der Vinylgruppe erhält man $\rho_\beta = 0.11$ und $\rho_\alpha = -0.05$. Der Anteil durch Spinpolarisation in a_{α}^H berechnet sich daraus zu 1.4 G, womit sich der Anteil durch Hyperkonjugation in verdrillten π -Radikalen zu $13.6 - 1.4 = 12.2$ G ergibt. Mit Hilfe der Bez. (2), $\rho_N = 0.4$ und $B^H = 50-60$ G lässt sich damit für die N-C α -Bindung ein Verdrillungswinkel von $51-45^\circ$ berechnen. Dieser experimentell fundierte Wert stimmt gut mit dem aus $k_{N-C_\alpha} = 0.6$ (**2e**), $k_{N-C_\alpha} = 0.94$ (**2a**) und Bez. (4) errechneten Winkel von ca. 53° überein und stützt damit die Ergebnisse der McLachlan-Rechnung.

Für die bekannten Phenylvinylnitroxide **8a** und **8b**⁶ lassen sich die Spindichten an C_β der Vinylgruppe aus den



Kopplungskonstanten der Protonen der Methylgruppen an C_β von 0.6 und 1.3 G mit Bez. (5)^{2b}

$$a_{C_\beta-CH_3}^H = 29 \times \rho_{C_\beta} \quad (5)$$

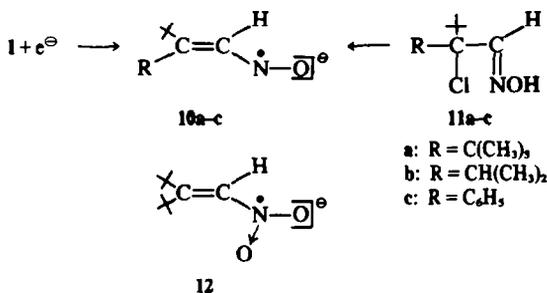
zu 0.02 und 0.05 berechnen. In diesen Radikalen ist die Vinylgruppe offensichtlich noch stärker aus der Molekülebene herausgedreht als in **2e**, was zwanglos durch die grössere sterische Hinderung infolge der Phenylsubstituenten an C_α erklärt werden kann. Die Bedeutung der Substituenten an C_α für die Verdrillung von Vinylnitroxiden wird auch durch das bereits diskutierte Radikal **2l** demonstriert.

Für das Nitroxid, das bei der Addition von β -Methylvinyl-Radikalen an Nitrosobenzol erhalten wurde, konnte anhand der Kopplungskonstanten nicht eindeutig entschieden werden, ob es die Konstitution des Vinylphenylnitroxids **9** oder die eines Folgeproduktes mit der Konstitution eines Alkylphenylnitroxids hat.⁵ Da die sterische Hinderung in **9** erheblich kleiner ist als in **2d**, sollte die Verdrillung der N-C α -Bindung in **9** deutlich geringer, die Spindichte in der Phenylgruppe also kleiner sein als bei **2d**. Experimentell werden aber für die Ringprotonen grössere Werte gefunden⁵ als für **2e**. Eine McLachlan-Rechnung, die die experimentellen Spindichten im Phenylkern von **9** richtig wiedergibt, erfordert eine starke Verdrillung an der N-C α -Bindung, die für das Proton an C_α eine Kopplungskonstante von mindestens 13 G erwarten lässt. Der grösste experimentelle a^H -Wert beträgt aber nur 3.9 G.⁵ Damit ist eindeutig bewiesen, dass das diskutierte Radikal nicht die Konstitution **9** haben kann.

RADIKALANIONEN VON NITROSOALKENEN

Während die Radikalanionen von Nitrosoaromaten intensiv untersucht wurden²⁹⁻³¹ und die Radikalanionen von Nitrosoaminen³⁰ und *tert*-Nitrosoalkanen³¹ ESR-spektroskopisch eindeutig charakterisiert werden konnten, blieben Radikalanionen von Nitrosoalkenen bisher unbekannt. Der wesentliche Grund hierfür dürfte die schlechte präparative Zugänglichkeit der kurzlebigen Nitrosoalkene sein. Die ungewöhnliche Stabilität des Nitrosoalkens **1** ermöglichte die Erzeugung des ersten Radikalanions eines Nitrosoalkens, die sowohl durch elektrolytische Einelektronen-Reduktion in Acetonitril und Acetonitril/Wasser-Gemischen als auch mittels K/Na-Legierung in Benzol gelingt.

Beim Einsatz des Chloroxims **11a** anstelle von **1** wird das gleiche Radikal erhalten, wobei **11a** offensichtlich zunächst unter Abspaltung von HCl in **1** umgewandelt wird. Da bei dieser Herstellungsmethode die Isolierung des Nitrosoalkens überflüssig wird, bietet sie sich zur Erzeugung von Radikalanionen solcher Nitrosoalkene an, die wegen ihrer Kurzlebigkeit selbst präparativ nicht zugänglich sind.



Ausgehend von den α -Chloroximen **11b** und **11c**, die nach bekannten Verfahren aus den Nitroalkenen **4** und **5** synthetisiert wurden, gelang die Herstellung der Radikalanionen **10b** und **10c**. Versuche mit sterisch weniger gehinderten α -Chloroximen ($R = CH_3, H$) waren erfolglos. Da die Radikalanionen der entsprechenden Nitroalkene sehr beständig sind,^{7,21} folgt, dass Radikalanionen von Nitrosoalkenen erheblich kurzlebiger sind als die der entsprechenden Nitroalkene. Es gelingt daher auch nicht—wie bei den Radikalanionen der Nitroalkene **3** und **4**⁷—¹³C-Kopplungskonstanten an Proben mit natürlicher Isotopenhäufigkeit zu ermitteln.

Abb. 2 zeigt das ESR-Spektrum des Radikalanions **10a**, die ESR-Parameter der Radikale **10a-10c** sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Die Konstitution der Radikale **10** steht in Einklang mit der Hyperfeinstruktur ihrer ESR-Spektren, sie wird bewiesen durch die g -Faktoren von 2.0058 ± 0.0002 (Radikalanion des Nitrosobenzols: $2.0054^{29d} - 2.0060^{29d}$). Die im Vergleich zum Radikalanion **12** des Nitroalkens **3** kleine Kopplungskonstante des Protons am α -C-Atom des Radikals **10a** (3.5 G bei **10a**, 8.0 G bei **12**) beweist über Bez. (2), dass **10a** erheblich weniger verdrillt ist als **12**. Dieser Befund steht in Einklang mit der geringen sterischen Hinderung zwischen *cis*-ständiger *tert*-Butyl- und Nitroso-Gruppe gegenüber *cis*-ständiger *tert*-Butyl- und Nitrogruppe. Diese Hinderung wird bei **10a** durch Hydratation der Nitrosoanionengruppe nicht wesentlich erhöht, wie das geringfügige Anwachsen von a^N und a_{α}^H beim Uebergang zu Acetonitril/Wasser-Gemischen zeigt. Die gleiche Aenderung der Polarität des Lösungsmittels führt beim sterisch stärker gehinderten **12** zum Anwachsen von a^N und a_{α}^H um 2.3 bzw. 1.6 G, was sich

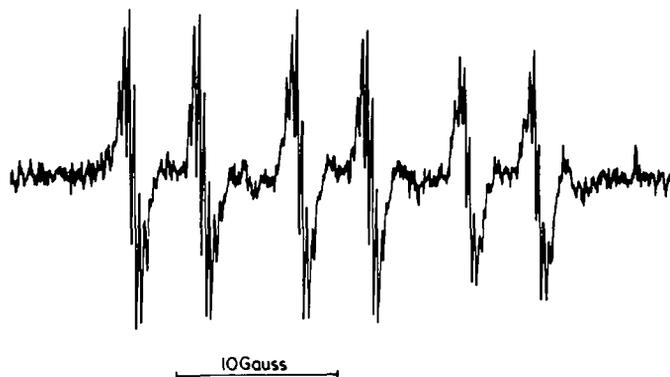


Abb. 2. ESR-Spektrum des Radikals 10a in Acetonitril/Wasser (95/5 Vol. %) bei 20°C.

Tabelle 2. ESR-Kopplungskonstanten^a der Radikale 10a-c

Radikal	R	in Acetonitril ^b		in Benzol ^c	
		a ^N	a ^H	a ^N	a ^N
10a	C(CH ₃) ₃	9.0	3.5	8.5	3.45
10a	C(CH ₃) ₃	9.3 ^d	3.7 ^d		
10b	CH(CH ₃) ₂	8.9	3.1	8.7	2.85
10c	C ₆ H ₅	8.4	2.9	8.4	2.7

^a in Gauss; ^b elektrolytisch; ^c mit K/Na-Legierung erzeugt; ^d in CH₃CN/H₂O (95/5), a^H_{C(CH₃)₃} = 0.25 G.

zwanglos durch Verdrillung um die N-C_α-Bindung infolge stärkerer sterischer Hinderung zwischen *cis*-ständiger *tert*-Butylgruppe und der durch Solvation effektiv vergrößerten Nitrogruppe erklären lässt. Die geringfügig kleineren a^N und a^H-Werte der Radikale 10b und 10c gegenüber 10a sprechen für eine sehr schwache Verdrillung an der N-C_α-Bindung in 10a.

EXPERIMENTELLER TEIL

(1) 1,1-Di-*tert*-butyl-2-nitroäthylen 3

Bei der Addition von N₂O₄ an 1,1-Di-*tert*-butyl-äthylen entstehen ca. 30% 1,2-Dinitroverbindung⁷ und ca. 60% 1,2-Nitronitrit, das nach der hydrolytischen Aufarbeitung als Nitroalkohol isoliert wird. Durch Eliminierung von Wasser aus diesem Nitroalkohol konnte die Ausbeute an 3, das bisher nur aus der 1,2-Dinitroverbindung dargestellt worden war,⁷ erheblich gesteigert werden. 230 g (1.1 Mol) 2-*tert*-Butyl-3,3-dimethyl-1-nitro-2-butanol werden unter Eiskühlung 1 hr mit 72 g (1.2 Mol)

Essigsäure und 500 g (2.4 Mol) Trifluoroessigsäureanhydrid gerührt. Nach Zugabe von 150 ml Benzol wird unter Eiskühlung mit 150 ml Wasser hydrolysiert. Nach dem Waschen mit 10% iger NaOH und Trocknen der Benzolphase über MgSO₄ wird das Lösungsmittel am Rotavapor abgezogen. Das erhaltene dunkle, dickflüssige Öl wird mit 110 g (1.3 Mol) wasserfreiem Natriumacetat unter Rühren ca. 10 Min. auf 110–130°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird in Benzol gelöst und mit Wasser neutral gewaschen. Nach Trocknen der Benzolphase und Abziehen des Lösungsmittels wird der dickflüssige Rückstand destilliert. Kp._{0.1} 55–65°. Ausbeute: 100 g (50% d.Th.). Die spektroskopischen Daten stimmen mit den für 3 beschriebenen⁷ Daten überein.

(2) 3,3-Dimethyl-2-isopropyl-1-nitro-1-buten 5 und 4,4-Di-methyl-2-nitro-3-phenyl-2-penten 6

Die zur Darstellung der Nitroalkene 5 und 6 erforderlichen Alkene wurden aus den nach Literaturvorschriften hergestellten Alkoholen (*tert*-Butyl-isopropylmethylcarbinol³² und 2,2-Dimethyl-3-phenyl-2-pentanol³³) durch Erhitzen mit HMPT³⁴ synthetisiert. Ihre NMR-Daten sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Die Umsetzung der Alkene mit N₂O₄ wurde nach dem Verfahren von Scaife³⁵ durchgeführt. Das Additionsprodukt aus 1-*tert*-Butyl-1-isopropyläthylen wurde nach dem für 3 beschriebenen Verfahren in 5 (Kp.₁: 69–73°C, Ausb. 50% d. Th.), das Additionsprodukt aus 4,4-Dimethyl-3-phenyl-2-penten mit NaOH in Äthanol³⁵ in 6 (Kp._{0.1}: 91–95°C, Ausb. 31% d. Th.) umgewandelt. Die NMR-Daten sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

(3) Darstellung der Chloroxime 11a–11d

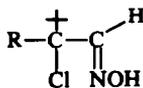
Die Nitroalkene 3, 5, 4 und 2,3,3-Trimethyl-1-nitro-1-buten wurden nach dem Verfahren von Dornow³⁵ in die Chloroxime 11a–11d umgewandelt, deren charakteristische Daten in Tabelle 4 zusammengestellt sind. 11a–11d zeigen im IR-Spektrum charakteristische Banden bei 3550–3600 und 3300 cm⁻¹ für die Oxim-OH-Gruppe.

Tabelle 3. ¹H-NMR chemische Verschiebungen^a für

$\begin{array}{c} \text{R}^2 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{R}^1 \end{array}$						
R ¹	R ²	R ³	C(CH ₃) ₃	R ¹	R ²	R ³
CH(CH ₃) ₂	H	H	1.06	1.05(d) 2.44(h)	4.76	4.86
C ₆ H ₅	H	CH ₃	1.0	6.8–7.3 (m)	5.6(q)	1.3(d)
5 CH(CH ₃) ₂	H	NO ₂	1.20	1.27(d) 3.10(h)	6.70	—
6 C ₆ H ₅	CH ₃	NO ₂	1.18	7.0–7.4 (m)	2.40	—

^a in CCl₄ gegen TMS, δ-Skala; (d): Dublett 7 Hz; (h): Heptuplett 7 Hz; (m): Multiplett; (q): Quartett 7 Hz.

Tabelle 4



R	Fp (°C)	Ausb. (%)	C(CH ₃) ₃	NMR ^a R	=C-H	OH ^b
11a C(CH ₃) ₃	150-160	53	1.25	1.25	7.50	9.55
11b CH(CH ₃) ₂	87	16	1.22	1.01(6H) 2.48(1H)	7.42	8.1
11c C ₆ H ₅	96	8	1.10	7.2(m)	7.64	7.2
11d CH ₃	102	29	1.18	1.82	8.62	9.3

^a Chemische Verschiebungen gegen TMS, δ -Skala (in CCl₄) ^b verschwindet beim Schütteln mit D₂O.

(4) 1,1-Di-tert-butyl-2-nitroso-äthylen 1

Zu einer eisgekühlten Lösung von 3 g (14 mM) 11a in 50 ml *abs.* Aether lässt man schnell eine Lösung von 2,2 g (14 mMol) Diazabicyclo-[4,3,0]-nonen-5³⁶ in 10 ml *abs.* Aether zutropfen. Nach 30 Minuten wird das ausgefallene Ammoniumsalz und restliche Base in 30 ml H₂O und 10 ml 2 n H₂SO₄ aufgenommen. Die blaue Aetherlösung wird mit MgSO₄ getrocknet und der Aether abgezogen, das blaue Öl kristallisiert im Kühlschrank aus, man erhält 2.1 g (84%) eines blauen Feststoffs. Sublimation bei 20°/0.1 TORR mit Methanol/CO₂-Kühlung liefert tiefblaue, schuppige Kristalle. Fp. 38° ¹H-NMR- und IR-Daten: Lit.³

(5) Herstellung der Vinylnitroxide 2a-2d aus 1

In einem Ast eines ESR-Doppelröhrchens werden ca. 3 mg 1,1-Di-tert-butyl-2-nitrosoäthylen (1) und ca. 0.1 mg Alkylbromid in 0.5 ml Benzol gelöst. Die Lösung wird durch 2-maliges Einfrieren und Evakuieren von Sauerstoff befreit. Nach Belüften des Doppelröhrchens mit Stickstoff wird ca. 0.1 ml Tri-n-butylzinnhydrid unter N₂-Atmosphäre in den zweiten Ast des ESR-Doppelröhrchens gegeben. Nach weiterem 2-maligem Einfrieren und Evakuieren wird das Röhrchen unter *Vak.* zugeschmolzen. Die Lösung des Nitrosoäthylens (1) mit Alkylbromid wurde ESR-spektroskopisch untersucht; in keinem Fall wurde ein Signal beobachtet.

Das Tri-n-butylzinnhydrid wird dann bei Raumtemperatur portionsweise in den zweiten Arm des ESR-Röhrchens überführt, bis die Radikkonzentration einen Maximalwert erreicht.

(6) Herstellung der Vinylnitroxide 2e und 2f aus 1

Zu einer Grignard-Lösung aus 81 mg (0.515 mMol) Brombenzol und 12.6 mg (0.515 mMol) Mg in 1.5 ml Aether wird bei -13°C eine Lösung aus 34.8 mg (0.206 mMol) 1,1-Di-tert-butyl-2-nitrosoäthylen (1) und 1.5 ml Aether zugegeben. Es wird 3 Min. bei dieser Temperatur nachgerührt und anschließend die Reaktionsmischung in Eis gegossen. Nach Neutralisierung mit HCl wird 4 mal mit Aether extrahiert, die vereinigten Aetherextrakte 1 mal mit H₂O gewaschen, mit CaCl₂ getrocknet und der Aether unter *Vak.* abdestilliert. Eine Probe dieses Rohprodukts in Benzol ergibt nach Entfernen des Sauerstoffs das ESR-Spektrum 1c.

(7) Herstellung der Vinylnitroxide 2d und 2g aus den Nitroalkenen 3 und 4

Ca. 5 mg 1,1 Di-tert-butyl-2-nitrosoäthylen (3) bzw. 1-tert-butyl-1-phenyl-2-nitrosoäthylen (4)⁷ werden in einem Ast eines ESR-Doppelröhrchens in 0.5 ml Benzol gelöst. Nach 2-maligem Einfrieren und Evakuieren wird mit N₂ belüftet und ebenfalls unter N₂-Atmosphäre 0.2 ml einer tert-Butylmagnesiumchloridlösung, die aus 0.73 g (30 mMol) Mg und 2.78 g (30 mMol) tert-Butylchlorid in 15 ml Aether bereitet wird, in den anderen Ast des Doppelröhrchens überführt. Nach 5-maligem Einfrieren und Evakuieren wird unter *Vak.* zugeschmolzen und die Grignardlösung bei Raumtemperatur portionsweise zur Nitroalkenlösung zugegeben.

(8) Herstellung der Vinylnitroxide 2g-2i aus Nitroalkenen und tert-Butyl-Radikalen

Ca. 3 mg des Nitroalkens werden mit 0.1 ml 2,2'-Azobisobutan in 0.5 ml Benzol in einem ESR-Röhrchen gelöst. Nach 2-

maligem Einfrieren und Evakuieren wird das ESR-Röhrchen unter *Vak.* zugeschmolzen. Die Lösung wird anschliessend 8-10 Min. mit einem Hg-Hochdruckbrenner (Hanau TQ 150) belichtet.

(9) Herstellung der Radikalanionen 10a-10c durch elektrolytische Reduktion

Ca. 10⁻⁴ molare Lösungen von 1 bzw. der α -Chloroxime 11a-11c in Acetonitril, die ca. 10⁻³ Mol/l Tetra-(n-propyl)-ammonium-perchlorat als Leitsalz enthielten, werden unmittelbar in der ESR-Messzelle an einer Pt-Blech-Katode^{7,37} bei angelegten Spannungen von 5-10 V reduziert. Vor der Messung wurde die Lösung ca. 30 Min. mit Stickstoff gespült.

(10) Herstellung der Radikalanionen 10a-10c durch Reduktion mit K/Na-Legierung

Die K/Na-Legierung und die benzolische Lösung des α -Chloroxims werden unter N₂-Atmosphäre in je einen Ast eines ESR-Doppelröhrchens gefüllt. Nach zweimaligem Einfrieren und Evakuieren wird das ESR-Röhrchen unter *Vak.* zugeschmolzen und die beiden Reaktanten werden gemischt.

Danksagung—Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. W. A. dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Promotionsstipendium.

LITERATUR

- Reaktionen sterisch gehinderter Nitrosoalkene, 2; 1. Mitteilung, Lit.³
- Mitteilung: K. Schreiner und A. Berndt, *Angew. Chem.* **86**, 131 (1974).
- K. Wieser und A. Berndt, *Angew. Chem.* **87**, 73 (1975).
- A. R. Forrester und S. P. Hepburn, *J. Chem. Soc. (C)*, 3322 (1971).
- C. M. Camaggi, R. J. Holman und M. J. Perkins, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 501 (1972).
- H. G. Aurich und F. Baer, *Angew. Chem.* **79**, 1070 (1967); H. G. Aurich, G. Blinne und W. Dersch, *Liebigs Ann. Chem.* **762**, 154 (1972).
- A. Berndt, *Tetrahedron* **25**, 37 (1969).
- W. Ahrens und A. Berndt, *Tetrahedron Letters* 3141 (1973).
- K. Schreiner und A. Berndt, *Ibid.* 3411 (1973); H. Regenstein und A. Berndt, *Angew. Chem.* **86**, 132 (1974); W. Ahrens und A. Berndt, *Tetrahedron Letters* 3741 (1974).
- G. D. Mendenhall, D. Griller und K. U. Ingold, *Chem. in Brit.* **248** (1974).
- S. Icli, Ch. Thankachan und T. T. Tidwell, *Chem. Comm.* 913 (1974).
- E. G. Janzen, *Accounts Chem. Research* **4**, 31 (1971).
- H. G. Kuivila, *Ibid.* **1**, 299 (1968).
- H. Lemaire, A. Rassat und A. M. Ravet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1980 (1963).
- W. Ahrens und A. Berndt, *Tetrahedron Letters* 4281 (1973).
- S. Terabe und R. Konaka, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 2163 (1972).
- P. B. Ayscough, R. C. Sealy und D. E. Woods, *J. Phys. Chem.* **75**, 3454 (1971).
- H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.* **24**, 632, 764 (1956).

- ¹⁹L. Bonazzola, S. Fenistein und R. Marx, *Mol. Phys.* **22**, 689 (1971).
- ²⁰H. Regenstein, A. Berndt, G. Lauer und A. Schweig, in Vorbereitung.
- ²¹A. Berndt, *Tetrahedron Letters* 177 (1970).
- ²²A. D. McLachlan, *Mol. Phys.* **3**, 233 (1960).
- ²³J. L. Duncan, A. R. Forrester, G. McConnachie und P. D. Mallinson, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 718 (1973).
- ²⁴H. G. Benson, A. Hudson und J. W. E. Lewis, *Mol. Phys.* **21**, 935 (1971).
- ²⁵D. Greatorex, H. D. B. Jenkins und T. J. Kemp, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1762 (1973).
- ²⁶A. Streitwieser, Jr., *Molecular Orbital Theory*. Wiley, New York (1961).
- ²⁷P. H. H. Fischer und F. A. Neugebauer, *Z. f. Naturf.* **19a**, 1514 (1964).
- ²⁸R. W. Fessenden und R. H. Schuler, *J. Chem. Phys.* **39**, 2147 (1963).
- ^{29a}E. J. Geels, R. Konaka und G. A. Russell, *Chem. Comm.* **13** (1965); D. H. Levy und R. J. Myers, *J. Chem. Phys.* **42**, 3731 (1965); ^bP. B. Ayscough, F. P. Sargent und R. Wilson, *J. Chem. Soc. (B)* **903** (1966); ^cG. A. Russell, E. J. Geels, F. J. Smentowski, K. Y. Chang, J. Reynolds und G. Kaupp, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3821 (1967); ^dG. Cauguis, M. Genies, H. Lemaire, A. Rassat und J. P. Ravet, *J. Chem. Phys.* **47**, 4642 (1967); ^eW. Kaminski und K. Möbius, *Z. f. Naturforsch.* **25a**, 635 (1970); ^fK. Eiben und R. W. Fessenden, *J. Phys. Chem.* **75**, 1186 (1971); ^gM. G. Swanwick und W. A. Waters, *J. Chem. Soc. (B)*, 1059 (1971).
- ³⁰G. R. Stevenson und C. J. Colon, *J. Phys. Chem.* **75**, 2704 (1971).
- ³¹W. A. Waters, *Chem. Comm.* 1087 (1972); H. G. Aurich und W. Dersch, *Z. f. Naturf.* **28b**, 525 (1973).
- ³²F. C. Whitmore und K. C. Laughlin, *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 3732 (1933).
- ³³A. Ramart-Lucas, *Ann. Chim. Phys.* (8), **30**, 349 (1913).
- ³⁴R. S. Monson, *Tetrahedron Letters* 567 (1970).
- ³⁵A. Dornow, H. D. Jordan und A. Müller, *Chem. Ber.* **94**, 67 (1961).
- ³⁶H. Oediger, F. Möller und K. Eiter, *Synthesis* 591 (1972).
- ³⁷F. Baer und H. Oehling, *Organic Magnetic Resonance* **6**, 421 (1974).