

ZUR KONFORMATION STERISCH GEHINDERTER ALLYL-RADIKALE; HYPERKONJUGATION IN VERDRILLTEN π -RADIKALEN—VII¹

H. REGENSTEIN, W. AHRENS und A. BERNDT*
 Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg, 355 Marburg, Lahnberge, Germany

(Received in Germany 3 February 1975; Received in the UK for publication 12 June 1975)

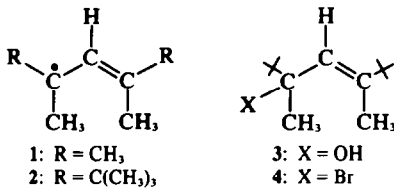
Abstract—For the sterically hindered allyl radicals **2** and **6a**, which are produced as model compounds for 1,1,3,3-tetramethylallyl radical, twist angles of about 10° are determined on the basis of their ESR coupling constants. Even the more hindered radicals **8a,b** are twisted to only about 16°. These results are in contrast to the interpretation of experimental results regarding 1,1,3,3-tetramethylallyl radical and the corresponding cation.

Für sterisch gehinderte Benzyl-Radikale haben wir kürzlich gezeigt,² dass ihre Verdrillung erheblich geringer ist als anhand von Kalottenmodellen und Bildungsgeschwindigkeiten der entsprechenden Benzyl-Kationen geschlossen worden war. Auch für das sterisch gehinderte 1,1,3,3-Tetramethylallyl-Radikal[†] sowie das 1,1,3,3-Tetramethylallyl-Kation⁵ wurden stark verdrillte Konformationen ohne nennenswerte thermodynamische Stabilisierung durch Delokalisierung (nonstabilisation,³ extensive steric inhibition of resonance³) postuliert.

Zur experimentellen Ermittlung der Konformation sterisch gehinderter Allyl-Radikale haben wir eine Reihe sterisch verschieden stark gehinderter Allyl-Radikale hergestellt und ESR-spektroskopisch untersucht.

HERSTELLUNG DER RADIKALE UND ESR-ERGEBNISSE

Orientierende Versuche ergaben, dass das 1,1,3,3-Tetramethyl-allyl-Radikal (**1**) unter unseren Herstellungsbedingungen (s. exp. Teil) nicht in einer für ESR-Untersuchungen ausreichenden Konzentration erzeugt werden kann. Da die Lebensdauer von Radikalen durch sterisch anspruchsvolle Substituenten am Ort hoher Spindichte drastisch erhöht werden kann,^{1,2,6-11} haben wir Allyl-Radikale mit je einer *tert*-Butylgruppe in 1- und 3-Position hergestellt.



Beim Versuch, das 1,3-Di-*tert*-butyl-1,3-di-methylallyl-Radikal **2** über den Oxalsäurediester des Allylalkohols **3** zu gewinnen, erhielten wir das 2-*tert*-Butyl-4,5,5-trimethyl-hexa-1,3-dien **5a**, das bereits auf anderem Wege hergestellt worden war.¹²

Setzt man den Alkohol **3** aber bei -20°C mit HBr um, so erhält man bei vorsichtigem Aufarbeiten in der Kälte das Allylbromid **4**, aus dem bei der Reaktion mit photochemisch erzeugten Triäthylsilyl-Radikalen¹³ das gesuchte

Radikal **2** entsteht. **2** ist unter den Herstellungsbedingungen (-80°C) so kurzlebig, dass die intensitätsschwachen äusseren Signale seines ESR-Spektrums (Abb. 1) im Rauschen untergehen. Die Intensitäten der restlichen Signale stimmen aber befriedigend mit den theoretisch zu erwartenden überein.

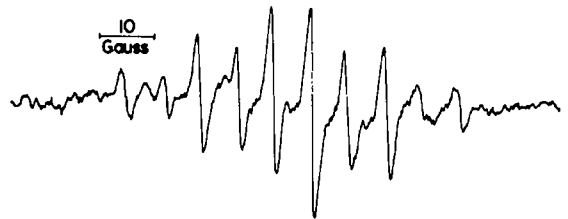
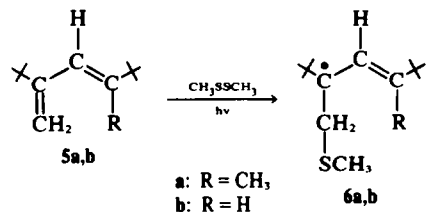
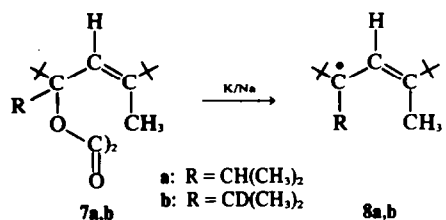


Abb. 1. ESR-Spektrum des Radikals **2** bei -80°C in Cyclopentan.

Abb. 2 zeigt das ESR-Spektrum des dem Radikal **2** sehr ähnlichen, aber erheblich beständigeren Radikals **6a**, das bei der Umsetzung des Butadiens **5a** mit Thiomethyl-Radikalen¹⁴ entsteht. Die Zuordnung der Kopplungskonstanten ergibt sich durch Vergleich mit den Daten des Radikals **6b**, das durch Addition von CH₃-S-Radikalen an das 1,3-Di-*tert*-butyl-butadien **5b**¹⁵ erhalten wurde.



Das gegenüber **2**, **6a** und **6b** sterisch stärker gehinderte 1,3-Di-*tert*-butyl-1-isopropyl-3-methyl-allyl-Radikal (**8a**) haben wir über den Oxalsäurediester **7a** hergestellt.



[†]Ein Radikal, das zunächst als das um 90° verdrillte 1,1,3,3-Tetramethylallyl-Radikal beschrieben wurde,³ hat nach neueren Untersuchungen⁴ die Konstitution eines Allylcarbinyl-Radikals.

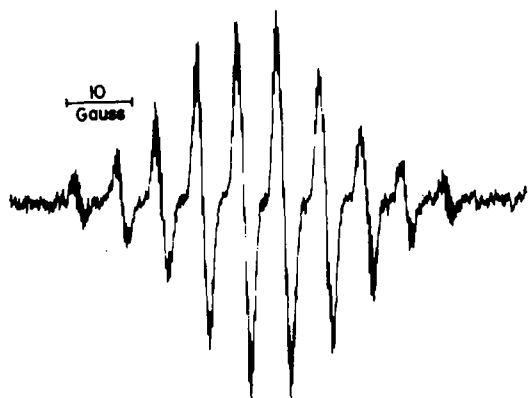


Abb. 2. ESR-Spektrum des Radikals **6a** bei -10°C in Cyclopentan.

Um die Kopplungskonstanten von **8a** für je ein H-Atom eindeutig dem Proton an C_2 bzw. dem Proton der Isopropylgruppe zuordnen zu können,[†] haben wir über das in α -Stellung deuterierte Pentamethylacetone und den Ester **7b** das spezifisch deuterierte Radikal **8b** dargestellt. Die ESR-Daten aller neuen Radikale sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

DISKUSSION

Die im Vergleich zu den Kopplungskonstanten der sterisch weniger gehinderten Radikale **6b** und **9**¹⁷ (*cis*-1-Methylallyl) relativ grossen Kopplungskonstanten der Protonen an C_2 der Radikale **2**, **6a** und **8a,b** müssen, wie bei aryl-substituierten Allylradikalen, auf Hyperkonjugation in verdrillten π -Radikalen beruhen.^{6,18} Die Äquivalenz der Methylprotonen an C_1 und C_3 beweist, dass **2** in gleichem Masse an der C_1 - C_2 - und an der C_2 - C_3 -Bindung verdrillt ist. Die Verdrillungswinkel φ der Radikale **2** und **6a** und **8** lassen sich mit Hilfe der Bez. (1)^{19,20} berechnen.

$$a_{\text{C}_2}^{\text{H}} = Q_{\text{C}-\text{H}}^{\text{H}} \times \rho_2 + 4B^{\text{H}} \times \rho_1 \times \cos^2(90 - \varphi) \quad (1)$$

Der Anteil durch Spinpolarisation $Q_{\text{C}-\text{H}}^{\text{H}} \times \rho_2$ kann direkt dem ähnlichen, aber nicht verdrillten Radikal **6b** entnommen werden, da ρ_2 sich bei kleineren Verdrillungen kaum

[†]In sterisch stark gehinderten Benzylradikalen haben wir für die Methinprotonen von Isopropylgruppen am exocyclischen C-atom Kopplungskonstanten von ca. 12 G gefunden.¹⁶

ändert. Für **2** lässt sich ρ_1 direkt aus der Kopplungskonstanten der Protonen der Methylgruppe an C_1 und Bez. (2)²¹

$$a_{\text{C}-\text{CH}_3}^{\text{H}} = Q_{\text{C}-\text{CH}_3}^{\text{H}} \times \rho_{\text{C}_1} \quad (2)$$

mit $Q_{\text{C}-\text{CH}_3}^{\text{H}} = 29.3 \text{ G}^{22}$ zu 0.45 G berechnen. Für **6a** und **8** ist auf diese Weise nur die Spindichte an C_3 $\rho_3 = 0.42$ (**6a**) bzw. 0.40 (**8**) zugänglich. Die Abnahme der Spindichten an C_3 lässt vermuten, dass diese Radikale stärker an der C_1 - C_2 -Bindung als an der C_2 - C_3 -Bindung verdrillt sind. Unter der Annahme, dass die Abnahme der Spindichte an C_3 einer Zunahme der Spindichte an C_1 entspricht, ergeben sich für **6a** und **8** die Spindichten $\rho_1 \approx 0.48$ und 0.50 . Mit $B^{\text{H}} = 60 \pm 15 \text{ G}^{19,23,24}$ lassen sich dann Verdrillungswinkel von $10 \pm 1^{\circ}$ für **2**, $9 \pm 1^{\circ}$ für **6a** und $16 \pm 2^{\circ}$ für **8** berechnen, wobei für **6a** und **8** in Bez. (1) anstelle von $4 \times \rho_1$ der Faktor $2(\rho_1 + \rho_3)$ eingesetzt wurde.

Da die sterische Hinderung der syn-ständigen Methylgruppen im Radikal **1** mit Sicherheit nicht grösser ist als bei **2**, **6a** oder gar im stärker gehinderten Radikal **8**, folgt, dass das 1,1,3,3-Tetramethylallyl-Radikal nur geringfügig (ca. 10°) verdrillt sein kann. Erst der Ersatz der Isopropylgruppe in **8** durch eine *tert*-Butylgruppe führt zu einer um 90° verdrillten Konformation.²⁴ Der Befund, dass **1** nicht durch Umsetzung von 2,4-Dimethyl-2-penten mit *tert*-Butoxy-Radikalen erhalten werden kann,³ kann also nicht auf fehlende Allyl-Delokalisierung in **1** zurückgeführt werden. Auch die Interpretation der für das 1,1,3,3-Tetramethylallyl-Kation gefundenen experimentellen Daten⁵ als Folge von sterischer Mesomeriehemmung muss in Frage gestellt werden, da das Kation eine ähnliche Konformation wie **1** haben sollte. In Analogie zu Ergebnissen von MINDO/2 Rechnungen für das *cis,cis*-Dimethyl-allyl-Kation **10**³⁰ ist anzunehmen, daß 1,1,3,3-Tetramethylallyl-Kation und Allyl-Radikale wie **1**, **2**, **6a** und **8** der starken sterischen Hinderung der *cis*-ständigen Substituenten an C_1 und C_3 in erster Linie durch Aufweitung der Bindungswinkel C_1 - C_2 - C_3 sowie C_1 - C_1 - C_2 und C_2 - C_3 - C_3 , ausweichen.

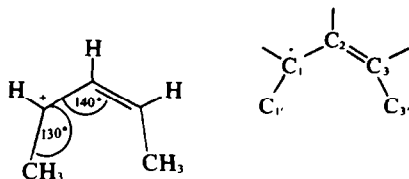
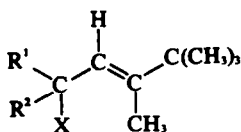


Tabelle 1. ESR-Kopplungskonstanten* alkyl-substituierter Allyl-Radikale

	R^1	R^2	R^3	R^4	$a_{\text{R}^1, \text{R}^3}^{\text{H}}$	$a_{\text{R}^2}^{\text{H}}$	$a_{\text{C}_2}^{\text{H}}$	$a_{\text{R}^4}^{\text{H}}$	Temp. $^{\circ}\text{C}$
2	t-Bu	CH_3	t-Bu	CH_3	b	13.0	7.0	13.0	-80
6a	t-Bu	CH_2-SCH_3	t-Bu	CH_3	0.25	6.4 ^c	6.4	12.3	-10
6b	t-Bu	CH_2-SCH_3	t-Bu	H	b	6.3 ^c	3.9	12.5	-30
8a	t-Bu	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	t-Bu	CH_3	b	2.6 ^d	11.6	11.6	+20
8b	t-Bu	$\text{CD}(\text{CH}_3)_2$	t-Bu	CH_3	b	—	11.6	11.6	+20
9^e	H	H	H	CH_3	14.94 14.17	13.52	3.83	14.01	-140

*In Gauss = 10^{-4} Tesla; ^bNicht aufgelöst; ^cMethylenprotonen; ^dMethinprotonen; ^eLit. 17.

Tabelle 2.



Verb.	R ¹	R ²	X	C(CH ₃) ₃	NMR* CH ₃	=C-H
3	C(CH ₃) ₃	CH ₃	OH	0.93; 1.03	1.22; 1.88	5.36
4	C(CH ₃) ₃	CH ₃	Br	1.67; 1.13	1.87(d); 1.95(s)	5.78(q)
7a	C(CH ₃) ₃	CH(CH ₃) ₂		1.02; 1.08	1.67 (0.96; 1.20) ^{b,c}	5.3
7b	C(CH ₃) ₃	CD(CH ₃) ₂		1.02; 1.1	1.67 (0.97; 1.18) ^b	5.25

*Chemische Verschiebungen gegen TMS, δ -Skala (in CCl₄).

^bi-Propyl-methyl-Gruppen.

^cMethinproton der i-Propylgruppe, $\delta = 2.63$.

Die stark verschiedenen Untersuchungstemperaturen der Radikale 2, 6a,b und 8a,b und 9 (s. Tabelle 1) spiegeln die unterschiedliche Beständigkeit der Radikale wider. Der auffallend grosse Unterschied zwischen 2 und 6a, die praktisch die gleiche Konformation haben und vergleichbar sterisch stabilisiert sind, dürfte zu einem wesentlichen Teil auf den stark verschiedenen Herstellungsbedingungen beruhen, die bei 6a zu einer "reinen" —d.h. wenig Reagenzien für Folgereaktionen enthaltenden—Lösung des Radikals führen. Auf die Bedeutung der "Umgebung" für die Beständigkeit von Radikalen haben wir bereits kürzlich hingewiesen.²⁵

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Darstellung des 1,3 - Di - tert - butyl - 1,3 - dimethyl - allyl - bromids (4) (2,2,3,5,6,6 - Hexamethyl - 3 - brom - 4 - hepten)

Der 1,3 - Di - tert - butyl - 1,3 - dimethylallylalkohol (3) (2,2,3,5,6,6 - Hexamethyl - 3 - hydroxy - 4 - hepten) wurde aus 1 - Brom - 2,3,3 - trimethyl - 1 - buten,²⁶ das mit zwei äquivalenten geschnitztem Lithiummetall in trockenem Aether zur Vinyl-Lithiumverbindung umgesetzt wurde, und Pinakolon hergestellt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde 3 in 50% Ausbeute erhalten. Kp._{0.1}: 75°C. Eigenschaften s. Tabelle 2. In ein Lösung von 1 g (0.005 Mol) 3 in 30 ml Chloroform wird bei -20° 5 Min. lang gasförmiges HBr eingeleitet. Danach wird überschüssiges HBr und das Lösungsmittel mit Hilfe einer Ölpumpe so abgezogen, dass die Temperatur des Bromids 4 unter -10° bleibt. Die Eigenschaften von 4 (Tabelle 2) lassen sich nur unmittelbar nach der Herstellung bestimmen. Nach kurzer Zeit wandelt sich 4 spontan in das Butadien 5a um.

Versuche, aus 1,1,3,3-Tetramethyl-allylalkohol mit HBr das entsprechende Bromid herzustellen, führten auch bei tiefer Temperatur nur zum 2,4-Dimethyl-1,3-pentadien.

2. Erzeugung des 1,3 - Di - tert - butyl - 1,3 - dimethyl - allyl - Radikals (2)

In einem ESR-Quarzrohr wird eine Mischung aus 1 ml einer ca. 10⁻¹ molaren Lösung von 4 in Cyclopentan, 0.5 ml Triäthylsilan und 0.5 ml Di-tert-butylperoxid mehrfach entgast, auf -80° abgekühlt und in der ESR-Messzelle mit einer UV-Lampe (Osram HBO 500) belichtet.

3. Addition von CH₃-S-Radikalen an die Butadiene 5a und 5b

Eine ca. 1 molare Lösung der Butadiene in Cyclopentan, das etwa 1.5 molar an Dimethyl-disulfid ist, wird wie unter 2)

beschrieben entgast und bei -10° (5a) bzw. -30° (5b) belichtet. Aus 2,4-Dimethyl-1,3-pentadien wurde auch bei -80° kein CH₃-S-Addukt erhalten.

4. Darstellung der Oxalsäurediester 7a,b

Zu 1.4 g (0.2 Mol) geschnitztem Lithiummetall in 50 ml trockenem Aether werden 17.7 g (0.1 Mol) 1-Brom-2,3,3-trimethyl-1-buten²⁶ getropft. Man vervollständigt die Reaktion durch 15 Min. Kochen am Rückfluss und tropft anschliessend unter Rühren 10.2 g (0.08 Mol) Pentamethylacetone in 15 ml trockenem Aether zu und kocht 1 h am Rückfluss. Nach Abkühlung der Alkoholatlösung auf -20° tropft man langsam 1.0 g (0.08 Mol) Oxalchlorid in 10 ml Aether zu, rührt 1 h und giesst nach dem Erwärmen auf Raumtemp. in 50 ml Wasser. Die organische Phase wird abgetrennt, neutral gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Der nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleibende, kristalline oder nach einiger Zeit kristallisierende Rückstand wird aus Aethanol/Cyclohexan umkristallisiert. Fp: 91°C. Die Eigenschaften der neuen Verbindungen 3, 4, 7a und 7b sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

5. Darstellung von α -Deutero-pentamethylacetone (2,2,4-Trimethyl-4-deutero-pentan-3-on)

Aus 1 g (0.043 Mol) Magnesium, 20 ml Aether und 6 g (0.043 Mol) 2-Brom-2-deutero-propan,²⁷ das aus 2-Deutero-propanol-2²⁸ erhalten wurde, wird die entsprechende Grignard-Verbindung hergestellt. Diese Lösung wird bei 0-5° zu einer Suspension von 4.3 g CuCl, 2.7 g Kupferpulver (je 0.043 Mol) sowie 5.2 g (0.043 Mol) Pivaloylchlorid in 20 ml Aether getropft (vergl. die Herstellung von Di-tert-butyl-keton nach Dubois.²⁹ Nach 30 Min. lässt man die Reaktionsmischung auf Raumtemp. erwärmen, hydrolysiert mit zerstoßenem Eis, saugt vom Niederschlag ab, der gründlich mit Aether gewaschen wird, extrahiert die wässrige Phase mit Aether und wäscht die vereinigten Aetherphasen mit Wasser neutral. Nach dem Trocknen über MgSO₄ wird das Lösungsmittel abdestilliert und fraktioniert. Kp.: 126°, Ausbeute: 3.2 g (58% d.Th.).

6. Herstellung der Allylradikale 8a,b durch reduktive Spaltung der Oxalsäurediester 7a,b

Der eine Schenkel eines ESR-Doppelrohrs wird mit 1.5 ml einer etwa 10⁻³ molaren Lösung des Oxalsäurediesters in Benzol beschriftet, der andere, zu einer Kugel ausgeblasene, mit ca. 0.1 ml K/Na-Legierung. Zur Entfernung des Sauerstoffs wird mit flüssigem Stickstoff eingefroren und an einer Ölpumpe (ca. 1 Torr) evakuiert. Nach dem Auftauen werden diese Operationen

noch 2- bis 3-mal wiederholt und danach unter Vak. abgeschmolzen. Durch kurzes Schütteln des ESR-Rohrs wird die Lösung mit der Legierung in Kontakt gebracht. Nach Beendigung der Gasentwicklung werden die gebildeten Radikale ESR-spektroskopisch vermessen.

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

- ¹6. Mitt.: W. Ahrens, K. Wieser und A. Berndt, zur Publikation eingereicht.
- ²K. Schreiner und A. Berndt, *Angew. Chem.* **87**, 285 (1975).
- ³J. K. Kochi, P. J. Krusic und D. R. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1879 (1969), insbesondere Fussnote 5, S. 1881.
- ⁴K. S. Chen, D. J. Edge und J. K. Kochi, *Ibid.* **95**, 7036 (1973).
- ⁵N. C. Deno und P. C. Scholl, *Ibid.* **93**, 2702 (1971).
- ⁶A. Berndt, *Tetrahedron* **25**, 37 (1969).
- ⁷W. Ahrens und A. Berndt, *Tetrahedron Letters* 3141 (1973), 3741 (1974).
- ⁸K. Schreiner und A. Berndt, *Angew. Chem.* **86**, 131 (1974).
- ⁹H. Regenstein und A. Berndt, *Ibid.* **86**, 132 (1974).
- ¹⁰G. D. Mendenhall, D. Griller und K. U. Ingold, *Chem. in Brit.* 248 (1974).
- ¹¹S. Icli, Ch. Thankachan und T. T. Tidwell, *Chem. Comm.* 913 (1974).
- ¹²V. J. Esafor, *Zhur. Obshischei Khim.* **19**, 1063 (1949); *C.A.* **44**, 1001e.
- ¹³A. Hudson und R. A. Jackson, *Chem. Comm.* 1323 (1969).
- ¹⁴P. J. Krusic und J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 846 (1971).
- ¹⁵E. W. Garbisch und R. T. Sprecher, *Ibid.* **91**, 6799 (1969).
- ¹⁶K. Schreiner und A. Berndt, unveröffentlicht.
- ¹⁷J. K. Kochi und P. J. Krusic, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 7157 (1968).
- ¹⁸Die unter Ref. 6 gegebene Deutung wurde einige Jahre später erneut publiziert: K. Watanabe, I. Yamauchi, H. Ohya-Nishiguchi, Y. Deguchi und H. Takaki, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **45**, 371 (1972).
- ¹⁹G. R. Luckhurst, *Mol. Phys.* **11**, 205 (1966).
- ²⁰F. Baer und H. Oehling, *Organic Magnetic Resonance* **6**, 421 (1974).
- ²¹A. D. McLachlan, *Mol. Phys.* **1**, 239 (1958).
- ²²R. W. Fessenden und R. H. Schuler, *J. Chem. Phys.* **39**, 2147 (1963).
- ²³L. Bonazzola, S. Fenistein und R. Marx, *Mol. Phys.* **22**, 689 (1971).
- ²⁴H. Regenstein, A. Berndt, G. Lauer und A. Schweig, in Vorbereitung.
- ²⁵W. Ahrens und A. Berndt, *Tetrahedron Letters* 4281 (1973).
- ²⁶B. N. Blackett, J. M. Coxon, M. P. Hartshorn und K. E. Richards, *Austr. J. Chem.* **23**, 2077 (1970).
- ²⁷R. Steinberger, C. A. Orlick, V. P. Schaaf, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 4748 (1955).
- ²⁸A. Leo UND F. H. Westheimer, *Ibid.* **74**, 4383 (1952).
- ²⁹J. E. Dubois und M. Bousso, *Tetrahedron Letters* 2523 (1970).
- ³⁰M. Shanshal, *Z. Naturforsch.* **29a**, 1791 (1974).