

ESR-Spektroskopische Untersuchungen an Allylradikalen, I

Alkoxy-carbonyl-, alkoxy- und alkyl-substituierte Allylradikale

Reiner Sustmann*, Heinrich Trill¹⁾ und Dieter BrandesOrganisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 21. April 1976

Durch H-Abstraktion mit *tert*-Butoxy-Radikalen aus geeigneten Substraten erzeugte substituierte Allylradikale (1–13, 15, 16) werden ESR-spektroskopisch untersucht. Neben dem Einfluß der Substituenten (Alkyl-, Alkoxy-carbonyl- und Alkoxygruppen) auf die Verteilung der Spindichte des ungepaarten Elektrons wird die Fähigkeit der Allylradikale zur *syn/anti*-Isomerisierung qualitativ und quantitativ geprüft.

E. S. R. Study of Allyl Radicals, I

Alkoxy-carbonyl-, Alkoxy-, and Alkyl-substituted Allyl Radicals

Substituted allyl radicals (1–13, 15, 16), generated by H-abstraction with *tert*-butoxy radicals from suitable precursors, have been investigated by e. s. r. spectroscopy. The influence of the substituents (alkyl, alkoxy-carbonyl, and alkoxy groups) on the distribution of the unpaired spin density and the capability of the allyl radicals for *syn-anti* isomerization has been tested qualitatively and quantitatively.

Allylradikale treten bei manchen Reaktionen als Zwischenstufen auf. Deshalb ist ihr Studium z. B. mit der Elektronenspinresonanz (ESR) von Interesse. Seitdem das unsubstituierte Allylradikal 1963 erstmals ESR-spektroskopisch beobachtet wurde²⁾, dienen seine experimentellen Daten immer wieder als Prüfstein theoretischer Modellrechnungen für Kopplungskonstanten und Spindichten^{3–6)}. Die ESR-spektroskopische Untersuchung substituiertes Allylradikale ist jüngerer Datums^{7–18)}.

¹⁾ Aus der Dissertation H. Trill, Univ. Münster 1975.

²⁾ R. W. Fessenden und R. H. Schuler, J. Chem. Phys. **39**, 2147 (1963).

³⁾ A. Hinchcliffe und N. M. Atherton, Mol. Phys. **13**, 89 (1967).

⁴⁾ J. A. Pople, D. L. Beveridge und P. A. Dobosh, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 4201 (1968); D. L. Beveridge, P. A. Dobosh und J. A. Pople, J. Chem. Phys. **48**, 4802 (1968).

⁵⁾ T. Yonezawa, H. Nakatsujii, T. Kawamura und H. Kato, Bull. Chem. Soc. Japan **40**, 2211 (1967); **42**, 2437 (1969).

⁶⁾ D. H. Phillips und J. C. Schug, J. Chem. Phys. **61**, 1031 (1974).

⁷⁾ J. K. Kochi und P. J. Krusic, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 7157 (1968).

⁸⁾ T. Richerzhagen, P. Svejda und D. H. Volman, J. Phys. Chem. **77**, 1819 (1973).

⁹⁾ H. Hefter und H. Fischer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **74**, 493 (1970).

¹⁰⁾ W. E. Griffiths, G. F. Longster, J. Myatt und P. F. Todd, J. Chem. Soc. B **1967**, 530.

¹¹⁾ B. Ranby und H. Yoshida, J. Polym. Sci., Part C **12**, 263 (1966).

¹²⁾ D. J. Edge und J. K. Kochi, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1973**, 182.

¹³⁾ P. J. Krusic und J. K. Kochi, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 846 (1971).

¹⁴⁾ T. Kawamura, P. Meakin und J. K. Kochi, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 8065 (1972).

¹⁵⁾ R. Livingston und H. Zeldes, J. Chem. Phys. **44**, 1245 (1966).

¹⁶⁾ K. S. Chen, P. J. Krusic und J. K. Kochi, J. Phys. Chem. **78**, 2030 (1974).

¹⁷⁾ P. J. Krusic, P. Meakin und B. E. Smart, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 6211 (1974).

¹⁸⁾ B. E. Smart, P. J. Krusic, P. Meakin und R. C. Bingham, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 7382 (1974).

Neben der Struktur verdient die Isomerisierung von Allylradikalen Beachtung. Im Zusammenhang mit der ESR-spektroskopischen Untersuchung dieses Phänomens^{19, 20)} haben wir eine Reihe substituierter Allylradikale erzeugt und auf ihre Fähigkeit zur Isomerisierung geprüft. Die Allylradikale wurden durch Photolyse geeigneter Substrate in Gegenwart von Di-*tert*-butylperoxid im Hohlraumresonator des ESR-Gerätes dargestellt²¹⁾.

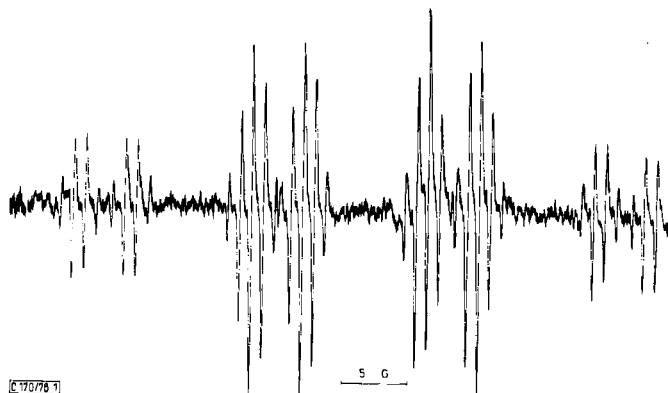


Abb. 1. ESR-Spektrum des *anti*-1-(Methoxycarbonyl)allyl-Radikals (1) bei +15°C in Trichloroethylen

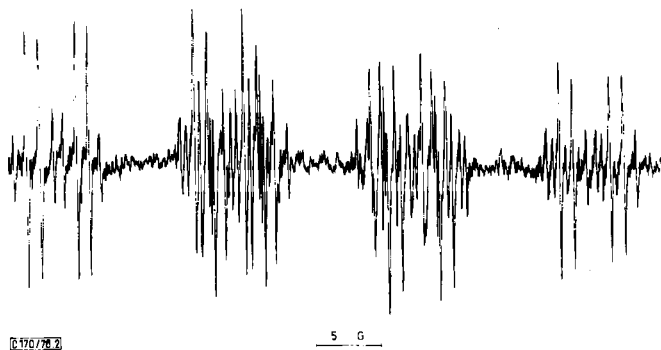


Abb. 2. ESR-Spektrum des *syn*-1-(Methoxycarbonyl)allyl-Radikals (3) bei -120°C in Trichlorfluormethan

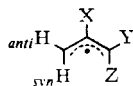
Das *anti*-1-(Methoxycarbonyl)allyl-Radikal (1) bzw. das *anti*-1-Carboxyallyl-Radikal (2) lassen sich durch H-Abstraktion aus *trans*-Crotonsäure-methylester bzw. *trans*-Crotonsäure erzeugen. Das Spektrum dieses Radikals (Abb. 1) besitzt eine scheinbare Quartett-

¹⁹⁾ R. Sustmann und H. Trill, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 4343 (1974).

²⁰⁾ R. Sustmann und D. Brandes, Chem. Ber. **109**, 354 (1976).

²¹⁾ P. J. Krusic und J. K. Kochi, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 7155 (1968).

struktur. Dies ist die Folge der zufälligen Entartung zweier Kopplungskonstanten bei $+15^\circ\text{C}$ ($a_{\text{H}} = 13.37\text{ G}$). Hinzu kommt, daß die dritte kleinere der endständigen Wasserstoffkopplungskonstanten mit 12.50 G um fast den gleichen Betrag (0.87 G) kleiner ist, mit dem die Methylprotonen des Methoxycarbonyl-Substituenten koppeln. Daher erscheinen in den mittleren Gruppen jeweils fünf äquidistante Linien. Die Kopplungskonstante des Wasserstoffatoms an C-2 des Allylgerüsts beträgt bei $+15^\circ\text{C}$ 3.84 G .



	X	Y	Z		X	Y	Z
1	H	CO ₂ CH ₃	H	8	CH ₃	H	CO ₂ C ₂ H ₅
2	H	CO ₂ H	H	9	CO ₂ C ₂ H ₅	H	CO ₂ C ₂ H ₅
3	H	H	CO ₂ CH ₃	10	CO ₂ C ₂ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	H
4	CO ₂ CH ₃	H	H	11	H	CO ₂ C ₂ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅
5	CH ₃	CO ₂ H	H	12	H	OCH ₃	H
6	CH ₃	H	CO ₂ H	13	H	H	OCH ₃
7	CH ₃	CO ₂ C ₂ H ₅	H				

Die Zuordnung der Kopplungskonstanten beruht darauf, daß in Allylradikalen *anti*-ständige stärker als *syn*-ständige Substituenten koppeln^{7, 20)} und auf der Berücksichtigung des elektronenziehenden Charakters der Methoxycarbonylgruppe. Daher werden die Kopplungskonstanten von 13.37 G und 12.50 G den endständigen Protonen an C-3 und eine weitere Kopplungskonstante von 13.37 G dem in *syn*-Position an C-1 stehenden Wasserstoffatom zugeordnet.

Das Spektrum des Radikals **1** wurde als Funktion der Temperatur studiert, um evtl. eine Isomerisierung zum *syn*-1-(Methoxycarbonyl)allyl-Radikal festzustellen. Im Bereich von -93°C bis $+80^\circ\text{C}$ waren keine Linien eines anderen Radikals zu erkennen. Die Kopplungskonstanten von **1** sind allerdings temperaturabhängig, wie Tab. 1 aufführt. Die Änderung entspricht der Erwartung unter der Voraussetzung einer positiven endständigen und einer negativen mittelständigen Spindichte im Allylgerüst⁴⁾. Dementsprechend erwartet man mit zunehmender Temperatur durch Steigerung der Schwingungen im Radikal eine Zunahme positiver Kopplungskonstanten und die Abnahme negativer Werte.

Tab. 1. Temperaturabhängigkeit der Kopplungskonstanten (Gauß) des *anti*-1-(Methoxycarbonyl)-allyl-Radikals

T ($^\circ\text{C}$)	<i>anti</i> - $a_{\text{H(C-3)}}$	<i>syn</i> - $a_{\text{H(C-3)}}$	$a_{\text{H(C-2)}}$	<i>syn</i> - $a_{\text{H(C-1)}}$	$a_{\text{H(CH}_3)}$
+40	13.35	12.50	3.88	13.35	0.86
+15	13.37	12.50	3.84	13.37	0.89
-72	13.50	12.65	3.72	13.50	0.90
-93	13.65	12.80	3.70	13.65	1.1

syn-1-(Methoxycarbonyl)allyl-Radikal (**3**): Die Aufnahme des ESR-Spektrums von **3**, erzeugt aus *cis*-Crotonsäure-methylester durch H-Abstraktion, ist mit Schwierigkeiten

verbunden. Dies folgt aus der leichten photochemischen Isomerisierung des *cis*- in den *trans*-Crotonsäure-methylester. Bei -80°C findet man nach einer Bestrahlungsdauer von 8 min in der Lösung nur noch 20% *cis*-Crotonsäure-methylester. Bei -20°C ist dieser Anteil noch geringer. Man beobachtet daher auch bei der tiefsten Aufnahme-temperatur neben den Linien des Radikals **3** bereits solche des Radikals **1** (Abb. 2). Der Anteil von **1** im Spektrum wächst mit zunehmender Temperatur, so daß bei -30°C fast nur noch das Radikal **1** zu sehen ist. Wegen der Isomerisierung des Ausgangssubstrates läßt sich nicht sicher entscheiden, ob eine *syn/anti*-Umlagerung des Radikals ebenfalls eintritt. Eine Bestimmung der Rotationsbarriere war aus diesem Grunde unmöglich. Die Zuordnung der Kopplungsparameter (Tab. 2) gründet sich auf den Vergleich mit dem Radikal **1** sowie auf den mit anderen ähnlich gebauten Allylradikalen.

2-(Methoxycarbonyl)allyl-Radikal (4): H-Abstraktion eines allylischen Wasserstoffatoms aus Methacrylsäure-methylester ergibt das Radikal **4**. Neben den neun Linien des gesuchten Radikals – die Estermethylprotonen zeigen keine Kopplung mehr –, treten im Spektrum weitere Signale nicht näher bestimmter Radikale auf. Es dürfte sich hierbei als Folge der leichten Polymerisierbarkeit von Methacrylsäure-methylester um Radikale von Telomeren handeln. Die Kopplungskonstanten von **4** betragen: $anti-a_{\text{H}} = 15.05 \text{ G}$ und $syn-a_{\text{H}} = 14.13 \text{ G}$.

1-Carboxy-2-methylallyl-Radikal (5 und 6) und 1-(Ethoxycarbonyl)-2-methylallyl-Radikal (7 und 8): Die 3-Methyl-2-butensäure besitzt zwei Methylgruppen in allylischer Stellung. Es können deswegen nach dem Angriff des photolytisch erzeugten *tert*-Butoxy-Radikals zwei isomere Radikale entstehen. Dem erhaltenen Spektrum lassen sich zwei Gruppen von Kopplungskonstanten entnehmen (Tab. 2). Da das *syn*-1-Carboxy-2-methylallyl-Radikal zwei Wasserstoffatome in *anti*-Stellung besitzt, erscheint die in Tab. 2 getroffene Zuordnung gerechtfertigt. Als Konsequenz dieser Zuordnung folgt, daß ein *anti*-Carboxylrest die Spindichte an C-3 stärker erniedrigt als der gleiche Substituent in *syn*-Stellung. Die Zuordnung der Kopplungskonstanten innerhalb der beiden Sätze stützt sich auf den Vergleich mit anderen Allylradikalen und den weiter unten diskutierten *r*-Wert. Bei einer Temperatur von $+26^{\circ}\text{C}$ werden die Radikale im Verhältnis 5:4 zugunsten des Radikals **6** gefunden. Ob dies seine Ursache im Radikalbildungsprozeß oder in einer Isomerisierung eines der beiden Radikale hat, läßt sich nicht entscheiden. Ähnlich wie für die Radikale **5** und **6** ergeben sich die Kopplungsparameter der ethoxycarbonyl-substituierten Derivate **7** und **8** (Tab. 2). Die Spektren selbst werden durch die Kopplung mit den Methylengruppen der Ethylestergruppierung recht komplex.

Es sind zwei isomere *1,2-Bis(ethoxycarbonyl)allyl-Radikale* denkbar (**9** und **10**), die durch H-Abstraktion aus Citracon- und Mesaconsäure-diethylester darstellbar sein sollten. Nimmt man allerdings die Spektren oberhalb von -10°C auf, findet man identische Kopplungsparameter. Erst das Absenken der Temperatur im Falle des aus Citraconsäure-diethylester gebildeten Radikals läßt Linien eines zweiten Radikals erkennen, dessen Kopplungsmuster ebenfalls einem Allylradikal zuzuschreiben ist (Tab. 2). Kühlt man dagegen die den Mesaconsäure-diethylester enthaltende Lösung ab, machen sich keine Veränderungen im Spektrum bemerkbar. Abb. 3 vergleicht die bei -57°C bzw. -58°C erhaltenen Spektren aus beiden Dicarbonestern. Es zeigt sich, daß selbst bei dieser Temperatur das aus Citraconsäure-diethylester gebildete Spektrum eine Überlagerung zweier Signale darstellt. Es gelang nicht, das Spektrum von **10** ohne Beimischung von **9** zu erhal-

ten, da die Qualität des Spektrums unterhalb von -60°C stark abnahm. Linienverbreiterung machte eine eindeutige Interpretation unmöglich. Die Ergebnisse zeigen, daß sich das Radikal **10** nach **9** umlagert. Eine Überprüfung der photolysierten Lösung machte deutlich, daß sich zwar Mesaconsäure-diethylester unter unseren Bedingungen geringfügig in Citraconsäure-diethylester umwandelt, nicht aber umgekehrt. Somit kann die Überlagerung der Spektren nicht über eine Isomerisierung des Ausgangsmaterials gedeutet werden. Die tiefe Temperatur der Umlagerung deutet eine niedrige Aktivierungsenergie für diesen Vorgang an. Wir haben versucht, diese Barriere aus der Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses, in dem **10** und **9** bei der Photolyse von Citraconsäure-diethylester in Gegenwart von Di-*tert*-butylperoxid vorliegen, zu bestimmen^{20,22}). Sie ergibt sich zu 5.5 kcal/mol mit einer Standardabweichung von ± 0.4 kcal/mol. Der systematische Fehler, hervorgerufen durch die Näherungen in der Bestimmungsmethode, dürfte allerdings größer sein^{20,22}).

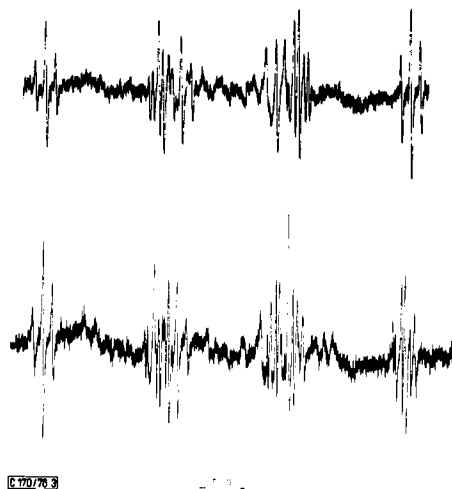


Abb. 3. ESR-Spektren des *syn*-1,2-Bis(ethoxycarbonyl)allyl-Radikals (**9**) bei -57°C in Trichlorfluormethan (oben) und des *anti*-1,2-Bis(ethoxycarbonyl)allyl-Radikals (**10**) im Gemisch mit **9** bei -58°C in Trichlorfluormethan (unten)

Diese Resultate machen deutlich, daß zwei raumerfüllende Substituenten in 1- und 2-Stellung des Allylradikals die *trans*-Anordnung bevorzugen. Ein in 1-Stellung monosubstituiertes Allylradikal ist dagegen stabiler, wenn der Substituent *anti*-ständig ist, wie das Beispiel des 1-*tert*-Butylallyl-Radikals²⁰) zeigt. Die kleine Aktivierungsenergie deutet auf eine Destabilisierung von **10** in der Größenordnung von mehreren kcal/mol. Wenn auch **9** durch die *syn*-1-Ethoxycarbonylgruppe destabilisiert sein dürfte, so muß der Unterschied im Energieinhalt von **9** und **10** mindestens etwa 3 kcal/mol sein, da man sonst auch ausgehend von Mesaconsäure-diethylester noch geringe Anteile des Radikals **10** beobachten müßte.

²²) E. J. Hamilton jr. und H. Fischer, *Helv. Chim. Acta* **56**, 795 (1973).

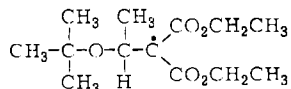
Tab. 2. ESR-Kopplungsparameter (Gauß) substituierter Allylradikale

	$a_{\text{anti-H}}$	$a_{\text{syn-H}}$	X	Y	Z	r	Meltemperatur (°C)	Lit.
	14.81	13.90	H	4.06	H	14.81	13.90	1.066
<i>syn</i> -1-Methyl-	14.94	13.52	H	3.83	H	14.17	14.01	1.105
<i>anti</i> -1-Methyl-	14.78	13.83	H	3.85	CH ₃	16.43	13.83	1.068
2-Methyl-	14.68	13.82	CH ₃	3.19	H	14.68	13.82	1.062
1,1-Dimethyl-	14.06	13.33	H	3.56	CH ₃	15.35	12.22	1.055
2- <i>tert</i> -Butyl-	14.70	13.75	C(CH ₃) ₃	^{b)}	H	14.70	13.75	1.069
<i>syn</i> -1- <i>tert</i> -Butyl-	14.97	14.11	H	4.42	H	13.46	0.17	1.062
<i>anti</i> -1- <i>tert</i> -Butyl-	15.09	14.12	H	4.04	C(CH ₃) ₃	0.57	13.59	1.067
2	13.70	12.80	H	4.15	CO ₂ H	^{b)}	13.70	1.071
1	13.65	12.80	H	3.67	CO ₂ CH ₃	1.00	13.65	1.066
3	14.26	13.03	H	3.85	H	13.48	1.00	1.094
4	15.05	14.13	CO ₂ CH ₃	^{b)}	H	15.05	14.13	1.065
5	13.74	12.76	CH ₃	2.79	CO ₂ H	^{b)}	13.00	1.076
7	13.75	12.96	CH ₃	2.83	CO ₂ C ₂ H ₅	0.92 ^{c)}	13.32	1.061
6	14.40	13.25	CH ₃	2.86	H	13.70	^{b)}	1.086
8	14.23	13.24	CH ₃	2.93	H	13.56	CO ₂ C ₂ H ₅	0.87 ^{c)}
11	13.48	12.73	H	3.82	CO ₂ C ₂ H ₅	0.70 ^{c)}	CO ₂ C ₂ H ₅	0.23 ^{c)}
9	13.11	12.70	CO ₂ C ₂ H ₅	^{b)}	H	15.14	CO ₂ C ₂ H ₅	1.09 ^{c)}
10	13.37	12.37	CO ₂ C ₂ H ₅	^{b)}	CO ₂ C ₂ H ₅	0.97 ^{c)}	H	14.99
13	14.07	13.17	H	3.08	H	13.65	OCH ₃	1.15
12	14.15	13.30	H	3.35	OCH ₃	1.50	H	13.05
1,1-Dimethoxy-	14.97	14.43	H	2.29	OCH ₃	0.83	OCH ₃	0.83
15	15.80	13.38	CH ₃	3.65	OH	0.70	H	13.10
16	15.30	13.75	H	3.15	H	13.75	OH	0.65
<i>anti</i> -1-Hydroxy- <i>anti</i> -3-methyl-	14.23	13.15	H	3.66	OH	0.99	H	13.15
<i>anti</i> -1-Hydroxy- <i>syn</i> -1-Hydroxy-	13.86	13.33	H	3.16	H	13.86	OH	0.46

^{a)} Ergebnisse dieser Arbeit. — ^{b)} Kopplungen nicht beobachtbar. — ^{c)} Estermethylenprotonen.

1,1-Bis(ethoxycarbonyl)allyl-Radikal (11): Abstraktion eines allylischen Wasserstoffatoms aus Ethylenmalonsäure-diethylester führt zum Radikal **11**. Es enthält an C-3 zwei Wasserstoffatome mit Kopplungskonstanten $anti-a_{H1} = 13.48$ G und $syn-a_{H1} = 12.73$ G. Das H-Atom an C-2 koppelt mit 3.82 G und die Methylenprotonen der Ethylestergruppierungen zeigen Feinaufspaltungen von 0.70 G bzw. 0.23 G. Die mittlere Gruppe von Linien im Spektrum von **11** ist bei Raumtemperatur und darunter von einem nicht aufgelösten Signal überlagert.

Die Temperaturabhängigkeit des Spektrums wurde untersucht, um evtl. bei höheren Temperaturen Linienformeffekte als Folge der Rotation um eine der allylischen CC-Bindungen festzustellen. Temperatursteigerung bewirkt jedoch eine rasche Abnahme der Intensität des Spektrums auf Kosten des bei Raumtemperatur dem mittleren Teil des Spektrums überlagerten Signals. Dieses wird zu einem Dublett mit 10.50 G, wobei jede Linie in acht Linien (0.59 G) aufgespalten ist. Es scheint sich hierbei um das Radikal **14** zu handeln, das durch Addition eines *tert*-Butoxy-Radikals an die β -Position der Doppelbindung entsteht.

**14**

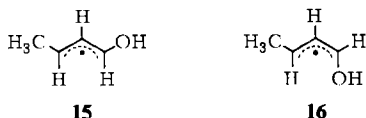
Die Methylenprotonen der Ethoxycarbonylgruppen und die Protonen der Methylgruppe haben zufällig gleich große Kopplungskonstanten.

Die Abstraktion eines allylischen Wasserstoffatoms aus Allylmethylether führt zum *1-Methoxyallyl-Radikal (12 und 13)*. Man beobachtet die Überlagerung zweier Signale. Hierauf weisen besonders die Abweichungen der Linienintensitäten in den beiden äußeren Gruppen von dem für eine koppelnde Methylgruppe erwarteten 1:3:3:1-Verhältnis hin. Das intensivere Signal liefert Kopplungskonstanten, die dem *syn*-1-Methoxyallyl-Radikal zugeordnet werden. Die Intensität des teilweise verdeckten Signals läßt sich durch Erhöhung der Meßtemperatur steigern, so daß alle Kopplungskonstanten ermittelt werden konnten (Tab. 2). Die Zuordnung der beiden Sätze von Kopplungskonstanten zu den Isomeren richtet sich zunächst nach den Quartetaufspaltungen der Wasserstoffatome der Methoxygruppe. Die größere Kopplung von 1.50 G wird dem *anti*-methoxy-substituierten Radikal zugeschrieben. Dies folgt aus der mehrfach erwiesenen Tatsache, daß *anti*-ständige Substituenten die höhere Kopplung haben^{7, 20}. Die Zuweisung innerhalb der beiden Sätze gelingt unter Berücksichtigung des elektronenliefernden Charakters der Methoxygruppe und des *r*-Wertes (s. u.).

Das *syn*-1-Methoxyallyl-Radikal ist das bei Meßtemperaturen unterhalb von +10°C vorherrschende Isomere. Oberhalb dieser Temperatur erreichen die Signale beider Isomere mehr und mehr gleiche Intensität. Dies weist darauf hin, daß diejenige Konformation des Allylmethylethers, in der die Methoxygruppe ekliptisch oder *gauche* zur Doppelbindung steht, gegenüber anderen bevorzugt ist; denn nur aus einer derartigen Anordnung führt H-Abstraktion ohne größere Umordnung der Atome zum *syn*-1-Methoxyallyl-Radikal. Ähnliche Verhältnisse treten bei Allylcyanid²³ auf und wurden bei der H-Abstraktion aus 2-Buten beobachtet⁷.

²³ R. Sustmann, H. Trill, F. Vahrenholt und D. Brandes, Chem. Ber. **110**, 255 (1977), nachstehend.

anti-1-Hydroxy-*anti*-3-methylallyl-Radikal (15) und *syn*-1-Hydroxy-*anti*-3-methylallyl-Radikal (16): Setzt man *trans*-Crotylalkohol dem Angriff photolytisch erzeugter *tert*-Butoxy-Radikale aus, wird nur ein Wasserstoffatom der Hydroxymethylgruppe unter Bildung eines Gemisches der Radikale 15 und 16 abstrahiert.



Offensichtlich sind diese allylischen H-Atome schwächer gebunden als die der Methylgruppe. Die Zuordnung der beiden Sätze von Kopplungskonstanten erfolgt auf Grund der Kopplung der Hydroxylwasserstoffatome und aus dem Vergleich der Hyperfeinaufspaltungen mit denen der Hydroxyallyl-Radikale (Tab. 2).

2-*tert*-Butylallyl-Radikal konnte durch H-Abstraktion aus 2,3,3-Trimethyl-1-buten gewonnen werden. Seine Kopplungsparameter liegen in der erwarteten Größenordnung (Tab. 2). Linienformeffekte, die auf eine Rotation um die allylischen CC-Bindungen hinweisen, konnten bis +100°C nicht festgestellt werden.

„*r*“-Wert

Die endständigen Wasserstoffatome des Allylradikals zeigen mit *anti*- a_{H} = 14.81 G und *syn*- a_{H} = 13.90 G eine um 0.91 G unterschiedliche Kopplungskonstante mit dem ungepaarten Elektron. Die Kopplung läßt sich als Folge der Spinpolarisation der die CH-Bindungen bildenden Elektronenpaare durch die am endständigen C-Atom anzutreffende Spindichte des ungepaarten π -Elektrons deuten. In diesem Modell sollte für beide Wasserstoffatome eine gleich große Kopplung beobachtet werden. Da dies nicht zutrifft, muß man schließen, daß neben diesem Mechanismus ein weiterer, offensichtlich von der Geometrie des Gesamtmoleküls abhängiger existiert.

Substituenten im Allylradikal beeinflussen die Verteilung des ungepaarten Spins und somit die Größe der Kopplungskonstanten. Solange aber die Geometrie des Allylgerüsts durch Substitution unverändert bleibt, sollte sich am Verhältnis der endständigen Kopplungskonstanten nichts ändern. Für das unsubstituierte Allylradikal beträgt dieses Verhältnis

$$\frac{\textit{anti}\text{-}a_{\text{H}}}{\textit{syn}\text{-}a_{\text{H}}} = 1.066 = r$$

Macht man die unwahrscheinliche Annahme, daß die Genauigkeit der Kopplungskonstanten nur ± 0.1 G beträgt, bedeutet dies eine mögliche Schwankung des *r*-Wertes von ± 0.015 . Tab. 2 bestätigt, daß der *r*-Wert für fast alle Beispiele, bei denen an der Zuordnung wegen 1,1-Disubstitution bzw. ausschließlicher 2-Substitution kein Zweifel besteht, innerhalb dieses Bereiches liegt. Eine Ausnahme bildet das 1,1-Dimethoxyallyl-Radikal. Möglicherweise deutet sich hier eine Änderung der Geometrie des Allylgerüsts auf Grund sterischer Effekte an.

Dieses Ergebnis kann als Zuordnungshilfe dienen. Es läßt sich nämlich bei monosubstituierten Allylradikalen in den weitaus meisten Fällen eine Zuordnung treffen, bei der der *r*-Wert der Kopplungskonstanten der endständigen Protonen im Bereich von $1.066 \pm$

0.015 liegt. Am stärksten weicht der Wert für das *anti*-1-Methylallyl-Radikal ab. Für dieses Radikal wurde die von Kochi und Krusic⁷⁾ getroffene Zuordnung verwendet. Vertauscht man die Kopplung von 13.52 G und 14.17 G, folgt ein *r*-Wert von 1.05, was mit den Ergebnissen dieser Arbeit in besserer Übereinstimmung wäre.

Substituenteneinfluß auf Kopplungskonstanten

Substituenten im Allylradikal vergrößern den Raum, über den sich das ungepaarte Elektron ausbreiten kann. Die Folge ist im allgemeinen eine Verringerung der Beträge der Kopplungskonstanten. Aus den in Tab. 2 aufgeführten Daten läßt sich für den Einfluß von Substituenten folgendes ablesen.

Alkyl-Substitution: Eine *tert*-Butyl- oder eine Methylgruppe in 2-Stellung ändert die Kopplungskonstanten der endständigen Wasserstoffatome nicht. Der Einfluß der gleichen Substituenten in 1-Stellung hängt von der *syn*- oder *anti*-Position ab. In *syn*-Stellung ist die Kopplung der 3-ständigen H-Atome gegenüber dem unsubstituierten Radikal geringfügig erhöht, für das H-Atom in 1-Stellung ist sie erniedrigt. Die Alkylgruppen verschieben die Spindichte des ungepaarten Elektrons an das unsubstituierte Ende. Ähnliches gilt für eine *anti*-ständige *tert*-Butylgruppe, während eine Methylgruppe *anti*-ständig die Kopplungskonstanten unbeeinflußt läßt. Insgesamt gesehen bewirkt also die Alkylgruppe eine geringe Verschiebung der Dichte des ungepaarten Elektrons an das unsubstituierte Ende.

Carboxy- und Alkoxy-carbonyl-Substitution: Die Kopplungskonstanten der endständigen Wasserstoffatome sind gegenüber dem unsubstituierten Radikal verkleinert. An den Beispielen, die sowohl in 1- als auch in 3-Stellung noch Wasserstoffatome tragen, läßt sich eine Verschiebung des ungepaarten Elektrons an das Kohlenstoffatom feststellen, das die elektronenziehende Carboxylgruppe trägt. Hierbei wirkt sich ein *syn*-ständiger Substituent an C-3 weniger aus als einer in *anti*-Stellung. Wie die Alkylgruppe so übt auch die Carbonsäurefunktion in 2-Stellung einen vernachlässigbar kleinen Effekt aus.

Alkoxy- und Hydroxy-Substitution: Alkoxygruppen sind elektronenliefernde Substituenten. Diese Eigenschaft macht sich wie bei den Alkylgruppen insbesondere an C-3 des Allylgerüsts bemerkbar. Geringfügige Unterschiede lassen eine Unterscheidung nach *syn*- bzw. *anti*-Stellung erkennen. Die elektronenliefernde Wirkung von zwei Alkoxygruppen bewirkt eine Vergrößerung der Kopplungskonstanten an C-3 über die Werte des unsubstituierten Allylradikals.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Den Elektrochemischen Werken Höllriegelskreuth danken wir für die Überlassung von Di-*tert*-butylperoxid und den Farbwerken Hoechst AG für eine Spende von Frigen 113.

Experimenteller Teil

Die für die Erzeugung der Radikale eingesetzten Verbindungen waren meist käuflich und wurden nach gaschromatographischer Reinheitsprüfung eingesetzt. Folgende Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert: Ethylidenmalonsäure-diethylester²⁴⁾, *cis*-Crotonsäure-methylester^{25, 26)}. Als Lösungsmittel für die Messungen fanden Trichlorethylen, Trichlorfluormethan und 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluoethan Anwendung. Bei einigen Substanzen wurde auf Lösungsmittelzusatz ganz verzichtet.

Die Radikale wurden nach Zusatz von *Di-tert*-butylperoxid bei langsamem Durchfluß²⁷⁾ im Hohlraumresonator des ESR-Gerätes (Varian E3) durch Bestrahlung mit einer 1 kW Philips Hg-Höchstdrucklampe erzeugt. Die Durchflußgeschwindigkeit läßt sich variabel gestalten und betrug bei Raumtemperatur im allgemeinen ca. 0.03 ml/min. Mit steigender Temperatur erweist sich häufig eine höhere Durchflußgeschwindigkeit als nützlich. Bei den meisten Messungen wurde Substrat und *Di-tert*-butylperoxid im Volumenverhältnis 1 – 3:1 eingesetzt. Der Anteil des Lösungsmittels betrug zwischen 50 und 80 Volumenprozent. Die Meßtemperatur wurde mit Hilfe eines Thermoelementes bei Austritt der Meßlösung aus dem Hohlraumresonator bestimmt.

²⁴⁾ M. Julia und C. Descoins, Bull. Soc. Chim. France **1964**, 2541.

²⁵⁾ C. Rappe, Org. Synth., Vol. **53**, 123 (1973).

²⁶⁾ J. L. H. Allan, E. R. H. Jones und M. C. Whiting, J. Chem. Soc. **1955**, 1862.

²⁷⁾ H. Paul und H. Fischer, Helv. Chim. Acta **56**, 1575 (1973).