

ESR-Spektroskopische Untersuchungen an Allylradikalen, II¹⁾

Cyan-substituierte Allylradikale

Reiner Sustmann*, Heinrich Trill, Fritz Vahrenholt und Dieter Brandes

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 21. April 1976

Cyan-substituierte Allylradikale (1–5) werden durch H-Abstraktion geeigneter Substrate mit *tert*-Butoxy-Radikalen im ESR-Spektrometer erzeugt. Die Zuordnung der Kopplungskonstanten wird durch INDO-Rechnungen am unsubstituierten- (7) sowie am *syn*- und *anti*-1-Cyanallyl-Radikal abgesichert. Mit einer Linienformanalyse wird die Rotationsbarriere um die dicyan-substituierte Bindung im 1,1-Dicyan-2-methylallyl-Radikal (4) zu $\Delta G^\circ = 10.7 \pm 0.9$ kcal/mol bestimmt. Für das 1-Cyanallyl-Radikal ergibt sich aus der Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses, in dem *syn*- und *anti*-1-Cyanallyl-Radikal (1, 2) aus den isomeren Crotononitrilen erzeugt werden, eine Arrhenius-Aktivierungsenergie von $E_A = 9.9 \pm 2$ kcal/mol für die wechselseitige Isomerisierung.

E. S. R. Study of Allyl Radicals, II¹⁾

Cyano-substituted Allyl Radicals

Cyano-substituted allyl radicals (1–5) are generated in the e. s. r. spectrometer by H-abstraction from suitable precursors with *tert*-butoxy radicals. INDO calculations for the unsubstituted allyl radical (7) and the *syn*- and *anti*-1-cyanoallyl radicals support the assignment of coupling constants. Line shape analysis yields a free energy of activation of $\Delta G^\circ = 10.7 \pm 0.9$ kcal/mol for the rotation about the dicyano-substituted bond in the 1,1-dicyano-2-methylallyl radical (4). A kinetic analysis gives an Arrhenius activation energy of $E_A = 9.9 \pm 2$ kcal/mol for the mutual isomerization of the *syn*- and *anti*-1-cyanoallyl radicals (1, 2).

Die Verteilung der Spindichte des ungepaarten Elektrons in freien Radikalen als Funktion des Substituenten ist für deren Reaktivität bedeutsam. Die quantitative Bestimmung der Isomerisierungsbarriere substituierter Allylradikale ist darüber hinaus für den Begriff der Allylresonanzenergie wichtig. In dieser Arbeit untersuchen wir den Einfluß von Cyan-Substituenten. In einer verwandten Studie¹⁾ haben wir über alkyl-, alkoxy-carbonyl- und alkoxy-substituierte Allylradikale berichtet.

Das ESR-Spektrum des *syn*-1-Cyanallyl-Radikals (1) läßt sich bei Temperaturen $< -20^\circ\text{C}$ aus *cis*-Crotononitril durch H-Abstraktion eines allylischen Wasserstoffatoms mit photolytisch erzeugten *tert*-Butoxy-Radikalen gewinnen (Abb. 1 und Tab. 1). Die Aufspaltung von 3.63 G wird durch das Wasserstoffatom an C-2, dem Ort der geringsten Spindichte des Kohlenstoffgerüsts des Allylradikals, hervorgerufen. Das 1:1:1-Triplett von 1.91 G stammt aus der Wechselwirkung mit dem Stickstoffkern der Cyangruppe.

¹⁾ R. Sustmann, H. Trill und D. Brandes, Chem. Ber. 110, 245 (1977), vorstehend.

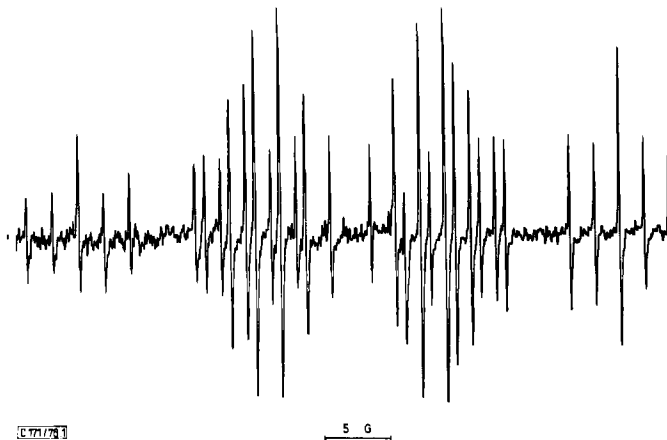


Abb. 1. ESR-Spektrum des *syn*-1-Cyanallyl-Radikals (1) bei -26°C in 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan

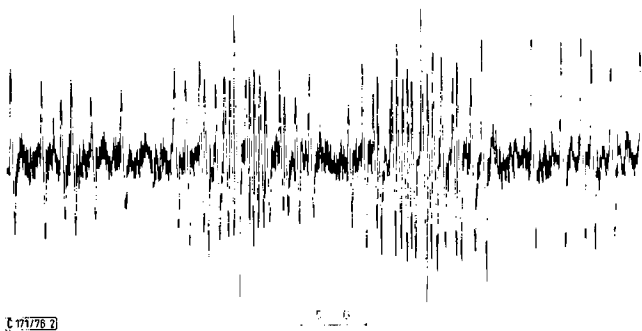
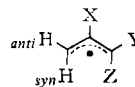


Abb. 2. ESR-Spektrum des *anti*-1-Cyanallyl-Radikals (2) bei -68°C in Trichlorfluormethan

Die in Tab. 1 getroffene Zuordnung der restlichen drei Protonen ist mit qualitativen Überlegungen nicht einfach zu begründen. Sie beruht auf der Kenntnis, daß *anti*-ständige Substituenten die größere Kopplungskonstante zeigen^{1, 2, 3)}, der Größe des r -Wertes¹⁾ und auf dem Vergleich mit quantenchemischen Rechnungen (s. u.).

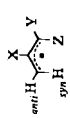
	X	Y	Z
1	H	H	CN
2	H	CN	H
3	H	CN	CN
4	CH ₃	CN	CN
5	C(CH ₃) ₃	CN	CO ₂ C ₂ H ₅



²⁾ R. Sustmann und D. Brandes, Chem. Ber. **109**, 354 (1976).

³⁾ P. J. Krusic und J. K. Kochi, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 7155 (1968).

Tab. I. Kopplungskonstanten (Gauß) cyan-substituierter Allylradikale

		$\text{anti-}a_{\text{H}}$	$\text{syn-}a_{\text{H}}$	X	Y	Z	r	Meltemperatur (°C)
1	<i>syn</i> -1-Cyan-	13.25	12.50	H	H	CN	1.91	-90
2	<i>anti</i> -1-Cyan-	13.10	12.30	H	CN	H	14.25	-90
3	1,1-Dicyan-	12.16	11.40	H	CN	CN	1.60	-33
4	1,1-Dicyan-2-methyl-	12.45	11.78	CH ₃	CN	CN	1.50	-38
	2- <i>tert</i> -Butyl-1,1-dicyan-	11.49	10.82	C(CH ₃) ₃ ^{a)}	CN	CN	1.54	+25
5	2- <i>tert</i> -Butyl-1-cyan-	11.75	11.17	C(CH ₃) ₃ ^{a)}	CN	CO ₂ C ₂ H ₅	0.75	-31
	1-(ethoxycarbonyl)-	11.50	11.00	C(CH ₃) ₃ ^{a)}	CN	CO ₂ C ₂ H ₅	0.63	+40

a) Kopplung nicht beobachtbar.

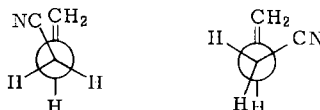
trans-Crotonitril gibt unter den gleichen Bedingungen das *anti*-1-Cyanallyl-Radikal (2) (Abb. 2) mit den in Tab. 1 aufgeführten Kopplungskonstanten. An den Spektren der Abb. 1 und 2 läßt sich eine Intensitätszunahme mit wachsendem Magnetfeld, bedingt durch das Auftreten des CIDEP-Phänomens, erkennen⁴⁾.

Nicht nur die isomeren Crotonitrile führen nach Abstraktion eines allylischen Wasserstoffatoms zu den 1-Cyanallyl-Radikalen, sondern das gleiche Ergebnis ist auch ausgehend von Allylcyanid zu erreichen. Durch die in diesem Molekül nicht fixierte Stellung der Cyangruppe findet man überlagerte Spektren beider Isomere (1 und 2). Bei -94°C herrscht das *syn*-Isomere im Verhältnis 6 : 1 vor (Tab. 2). Mit zunehmender Meßtemperatur nähert sich das Verhältnis der Signalintensitäten 1 : 2 dem Wert 1.

Tab. 2. Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses 1/2 bei der Erzeugung aus Allylcyanid

Meßtemperatur ($^{\circ}\text{C}$)	-94	-80	-50	-28	+25	+42	+62
1/2	6	3.3	2.5	2.3	1.7	1.2	1.0

Eine Erklärung für die Begünstigung des *syn*-Isomeren bei tiefer Temperatur ist im Energieinhalt der verschiedenen Konformeren des Allylcyanids zu suchen. Die Newman-Projektionen zeigen Konformationen, aus denen die H-Abstraktion mit geringstmöglicher Umorientierung der Atome zum *syn*-1-Cyanallyl-Radikal führt.



Eine Bevorzugung der *gauche*-Konformation leiten Kochi und Krusic⁵⁾ für das 1-Buten (CH_3 anstatt CN) ab, aus dem die H-Abstraktion bei tiefer Temperatur ebenfalls zu einer Bevorzugung des *syn*-1-Methylallyl-Radikals führt. Dies steht allerdings im Gegensatz zu NMR-Untersuchungen am 1-Buten⁶⁾. Die Ergebnisse am Allylcyanid lassen sich am besten so deuten, daß die *gauche* oder die ekliptische Konformation bei tiefer Temperatur am stärksten populiert ist.

Das 1,1-Dicyanallyl-Radikal (3), das aus Ethylidenmalononitril erhältlich ist, zeigt zwei verschiedene Stickstoffkopplungskonstanten (1.95 und 1.60 G) und ebenfalls für die endständigen Wasserstoffatome unterschiedliche Kopplungen (12.16 und 11.40 G). Damit besteht in dem bei -33°C aufgenommenen Spektrum keine rasche Rotation um eine der allylischen CC-Bindungen. Temperaturerhöhung zur Beobachtung von Linienformeffekten war nicht erfolgreich, da das Ausgangsolefin bei Bestrahlung in Gegenwart von Di-*tert*-butylperoxid außerordentlich rasch polymerisiert.

1,1-Dicyan-2-methylallyl-Radikal (4) entsteht aus 1,1-Dicyan-2-methyl-1-propen durch H-Abstraktion. Von den zu erwartenden 144 Linien sind auf Grund von Überlagerungen nur etwa 100 aufgelöst (Abb. 3), die sich in drei Gruppen mit einem Linienzahlverhältnis 1 : 2 : 1 gliedern. Die Kopplungsparameter (Tab. 1) konnten über eine Simulation des Spek-

⁴⁾ J. K. S. Wan, S.-K. Wong und D. A. Hutchinson, Acc. Chem. Res. 7, 58 (1974).

⁵⁾ J. K. Kochi und P. J. Krusic, J. Amer. Chem. Soc. 90, 7157 (1968).

⁶⁾ A. A. Bothner-By, C. Naar-Colin und H. Günther, J. Amer. Chem. Soc. 84, 2748 (1962).

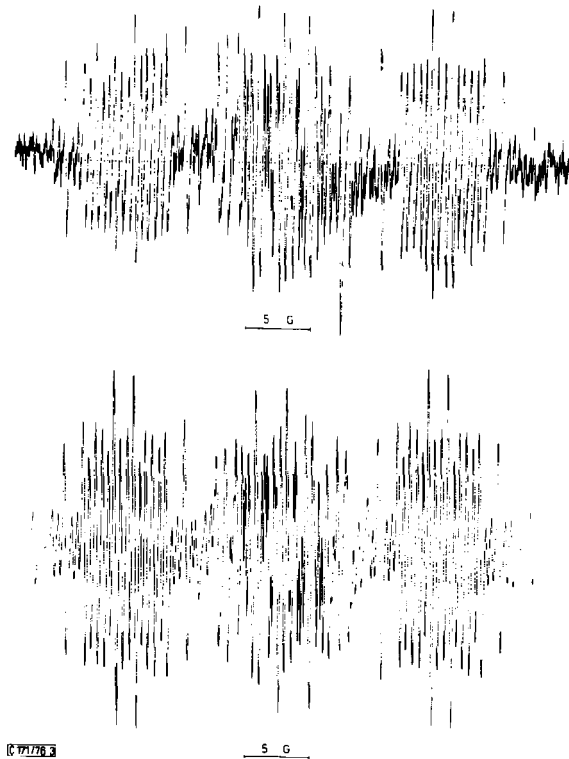


Abb. 3. Experimentelles (oben) und simuliertes (unten) ESR-Spektrum des 1,1-Dicyan-2-methylallyl-Radikals (4) bei -38°C in Trichlorethylen

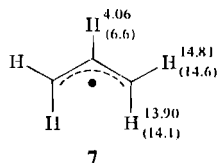
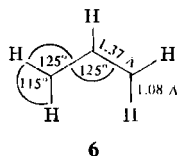
trums mit dem Rechenprogramm ESRCON⁷⁾ ermittelt werden. Die Zuordnung beruht wiederum auf der Annahme der größeren Kopplungen für *anti*-ständige Substituenten. Ersatz der Methyl- durch eine *tert*-Butylgruppe ergibt das *2-tert-Butyl-1,1-dicyanallyl-Radikal*⁸⁾, dessen Kopplungsparameter ebenfalls Tab. 1 zu entnehmen sind. Der Austausch einer Cyangruppe in diesem Radikal gegen eine Ethoxycarbonylgruppe führt zum *2-tert-Butyl-1-cyan-1-(ethoxycarbonyl)allyl-Radikal* (5). Auf Grund der Stickstoffkopplung von 2.00 G, die der größeren Kopplung bei den 1,1-dicyan-substituierten Allylradikalen ähnlich ist, nehmen wir für 5 die Konformation an, in der die Cyangruppe *anti*- und die Ethoxycarbonylgruppe *syn*-ständig ist. Dies wäre im Einklang mit den Ergebnissen bei den 1,2-bis(ethoxycarbonyl)-substituierten Allylradikalen, wo beobachtet wurde, daß zwei raumerfüllende Substituenten im Allylgerüst in 1- und 2-Stellung bevorzugt *trans* stehen¹⁾. Temperaturerhöhung auf $+40^{\circ}\text{C}$ (Tab. 1) zeigt eine geringfügige Änderung der Kopplungskonstanten, gab aber keinerlei Hinweise auf Linienformeffekte, die auf eine rasche Rotation um die mit der Cyan- und Ethoxycarbonylgruppe substituierte CC-Bindung schließen ließ.

⁷⁾ QCPE-Programm Nr. 197, Autor J. Heinzer.

⁸⁾ R. Sustmann und H. Trill, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 4343 (1974).

INDO-Rechnungen und Substituenteneffekte

Um die Zuordnung der Kopplungskonstanten weiter abzusichern und den Einfluß von Cyangruppen auf die Spindichte Verteilung zu bestimmen, wurden INDO-Rechnungen⁹⁾ durchgeführt. Diese Methode hat sich als nützliches Hilfsmittel für die Zuordnung von Kopplungskonstanten erwiesen, sofern man die Rechnungen nicht mit Standardgeometrien durchführt, sondern die Struktur minimaler Energie für das Radikal ermittelt. Ausgangspunkt unserer Rechnungen war das bereits von Pople und Mitarbb.⁹⁾ mit einer Standardgeometrie (C–C 1.40 Å, C–H 1.08 Å und Bindungswinkeln von 120°) berechnete Allylradikal. Hierbei ergab sich eine größere Kopplung für die *syn*-ständigen Protonen, d. h. die Rechnung steht im Widerspruch zu neueren experimentellen Untersuchungen. Eine Optimierung der Geometrie (C–C-Bindungslängen und Bindungswinkel) ergab eine gegenüber der Standardgeometrie um 3.66 kcal/mol stabilere Struktur mit den in 6 angegebenen Strukturparametern. Die C–H-Bindungslängen (1.08 Å) wurden nicht optimiert, da sie auf die relative Größe der berechneten Kopplungskonstanten keinen Einfluß hatten. Der Absolutwert der Kopplungen nimmt mit wachsender C–H-Bindungslänge zu. Bei den Rechnungen zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit der Beträge und des Größenverhältnisses der beiden Kopplungskonstanten *syn*- a_{H} und *anti*- a_{H} vom CCC-Winkel des Radikals.



Wird der Winkel zwischen 118° und 125° variiert, so kehrt sich das Verhältnis der Kopplungskonstanten von *anti*- $a_{\text{H}}/\textit{syn}$ - $a_{\text{H}} < 1$ nach *anti*- $a_{\text{H}}/\textit{syn}$ - $a_{\text{H}} > 1$ um. Letzteres entspricht dem experimentellen Sachverhalt, wie er aus monosubstituierten Allylradikalen^{2, 5)} und aus spezifisch deuterierten Vertretern¹⁰⁾ erschlossen wurde.

Die berechneten Kopplungskonstanten (Werte in Klammern) der optimierten Struktur werden in 7 mit den experimentellen Werten von Kochi und Krusic⁵⁾ verglichen. Allgemein zu hoch ergeben sich bei INDO-Rechnungen positive Kopplungskonstanten, in diesem Fall die des Wasserstoffatoms an C-2.

Die Ergebnisse zeigen, daß die von Pople und Mitarbb.⁹⁾ angewendete „unrestricted“ Hartree-Fock-Methode für eine korrekte Voraussage der relativen Verhältnisse ausreichend ist. Die als gut zu bezeichnende Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Werten macht entsprechende Rechnungen auch für die Cyanallyl-Radikale möglich. Eine geringfügige Verbesserung scheint allerdings noch Spinprojektion für das relative Verhältnis von *syn*- $a_{\text{H}}/\textit{anti}$ - a_{H} zu bringen¹¹⁾.

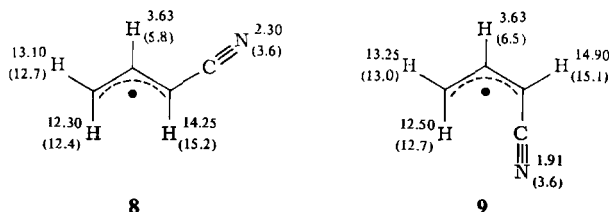
Bei den Cyanallyl-Radikalen wurde vom Kohlenstoffgerüst und den Bindungswinkeln des unsubstituierten Allylradikals ausgegangen. Es wurde lediglich ein H-Atom gegen eine Cyangruppe ausgetauscht. Optimierung der neuen CC- und CN-Bindungslänge führte zu

⁹⁾ J. A. Pople, D. L. Beveridge und P. A. Dobosh, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 4201 (1968).

¹⁰⁾ H.-G. Korth, Diplomarbeit, Univ. Münster 1976.

¹¹⁾ T. Yonezawa, H. Nakatsuji, T. Kawamura und H. Kato, Bull. Chem. Soc. Japan **40**, 2211 (1967); **42**, 2437 (1969).

einem CC-Bindungsabstand von 1.42 Å und einem CN-Abstand von 1.22 Å. Die berechneten Kopplungskonstanten (Werte in Klammern) werden in **8** und **9** mit den experimentellen Daten verglichen, wobei die Zuordnung der letzteren zum Teil auf den relativen Größen



der berechneten Werte basiert. Die größte Kopplungskonstante kommt jeweils dem neben dem Substituenten stehenden Proton zu. Dies deutet eine Polarisierung der Verteilung des ungepaarten Elektrons in Richtung auf die Cyangruppe an. Im Einelektronenmodell der Hückel-Näherung würde man erwarten, daß das oberste besetzte π -Molekülorbital seinen größten Beitrag vom Kohlenstoffatom neben der Cyangruppe hat. Abb. 4 gibt die Struktur des obersten besetzten MO's von **1** und **2** wieder. 42% dieses MO's stammen für beide isomeren Radikale vom substituierten C-Atom, 36 bzw. 38% sind vom unsubstituierten C-Atom und 20% steuert der Stickstoff bei. Diese Zahlen spiegeln die elektronenziehende Wirkung der Cyangruppe wider. Eine noch stärkere Polarisierung findet sich in der für die Größe der Kopplungskonstanten unmittelbar verantwortlichen Spindichte ungepaarter s-Elektronen. Die elektronenziehende Wirkung der Cyangruppe läßt sich in noch stärkerem Maße bei den 1,1-disubstituierten Radikalen erkennen. Die Kopplungskonstante am unsubstituierten Ende sinkt gegenüber den Monocyallyl-Radikalen nochmals um 1 Gauß ab.

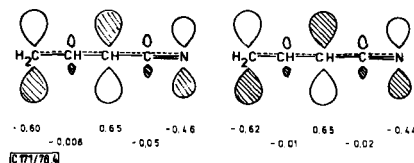


Abb. 4. Struktur und Eigenvektorkoeffizienten des obersten besetzten Molekülorbitals von **1** und **2**

Isomerisierung cyan-substituierter Allylradikale

Das 2-*tert*-Butyl-1,1-dicyanallyl-Radikal war das erste Beispiel eines Allylradikals, für das die Isomerisierungsbarriere durch Linienformanalyse des ESR-Spektrums bestimmt werden konnte⁸⁾. Die Rotation um die mit den beiden Cyangruppen substituierte allylische Bindung erfordert eine Arrhenius-Aktivierungsenergie von 9.6 ± 0.3 kcal/mol mit $\log A = 13.18 \pm 0.2$ und Eyring-Parametern von $\Delta H^\ddagger = 9.0 \pm 0.3$ kcal/mol, $\Delta S^\ddagger = 0.2 \pm 1.1$ Clausius und $\Delta G^\ddagger = 9.0 \pm 0.1$ kcal/mol. Am Beispiel des 1,1-Dicyan-2-methylallyl-Radikals sollte untersucht werden, inwieweit sich der Austausch von *tert*-Butyl- gegen die Methylgruppe auswirkt. Durch die gegenüber der *tert*-Butylverbindung um den Faktor vier erhöhte Linienzahl war diese Analyse schwierig. In den äußeren beiden Gruppen des Spektrums erscheinen von den zu erwartenden 36 Linien infolge Überlagerung nur 22.

Die Zahl der Linien dieser Gruppe im Spektrum mit rascher Rotation um die dicyan-substituierte Bindung beträgt 20, so daß sich die Zahl der Linien beim Übergang vom Tieftemperatur- zum Hochtemperaturspektrum kaum ändert und somit Unterschiede durch Linienbreitenänderungen schwierig erkennbar sind. Spektren dieses Radikals konnten bis $+77^{\circ}\text{C}$ aufgenommen werden. Obwohl Änderungen der Linienintensitäten beobachtet werden, entspricht das Spektrum bei der höchsten Temperatur noch nicht dem mit rascher Rotation um die dicyan-substituierte CC-Bindung. Die Zuweisung von Rotationsfrequenzen zu den experimentellen Spektren durch Vergleich mit solchen, die für bestimmte Rotationsfrequenzen mit dem Programm ESREXN¹²⁾ simuliert wurden, ist nicht sehr genau. Demzufolge erscheint es wenig sinnvoll, die freie Aktivierungsenergie von $10.7 \pm 0.9 \text{ kcal/mol}$ in ΔH^* und ΔS^* aufzuspalten. Da jedoch ΔS^* dem des entsprechenden *tert*-butyl-substituierten Radikals ähnlich sein sollte, ist $\Delta G^* \approx \Delta H^*$ anzunehmen.

Die aus *cis*- und *trans*-Crotononitril gewonnenen *syn*- und *anti*-1-Cyanallyl-Radikale zeigen in ihren Spektren ab -20°C aufwärts wachsende Anteile des jeweilig anderen Isomeren. Jedoch lassen sich bis zu den experimentell erreichbaren Temperaturen ($\approx +40^{\circ}\text{C}$) keine Linienformeffekte erkennen, so daß eine Bestimmung der Rotationsbarriere auf diesem Wege nicht möglich ist. Für derartige Fälle hat sich eine indirekte kinetische Methode bewährt, welche die Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses, in dem isomerisiertes und unverändertes Radikal nebeneinander auftreten, auswertet^{2, 13)}. Die von Hamilton und Fischer¹³⁾ für die Neophylumlagerung abgeleiteten kinetischen Gleichungen müssen wegen der reversiblen Isomerisierung der 1-Cyanallyl-Radikale geringfügig modifiziert werden. Zur Berechnung der Arrhenius-Aktivierungsenergie ergibt sich folgender Ausdruck:

$$\log \left[\frac{[2]}{[1]} - \frac{k_{-r}}{k_r} \right] = - \frac{E_{11/2} - E_r}{2.303 \cdot R \cdot T \cdot 10^3}$$

Hierin bedeuten [1] und [2] die Konzentrationen von unverändertem bzw. isomerisiertem Radikal. k_r und k_{-r} sind die Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion. E_{11} ist die Aktivierungsenergie der Rekombination der isomerisierten Radikale. Bei Kenntnis des Konzentrationsverhältnisses $[2]/[1]$ als Funktion der Temperatur und der Gleichgewichtskonstanten k_{-r}/k_r erhält man eine lineare Beziehung gegen $1/T$. Wenn man die Aktivierungsenergie der Rekombination kennt, läßt sich aus der Steigung der Geraden die Aktivierungsenergie der Umlagerung angeben. Das Konzentrationsverhältnis $[2]/[1]$ folgt aus der Intensität entsprechender Linien des ESR-Spektrums, k_{-r}/k_r läßt sich für Raumtemperatur einer Arbeit von Hoyte und Denney¹⁴⁾ entnehmen und beträgt $k_r/k_{-r} = 1.27 \pm 0.1$. Für E_{11} wurde ein Wert von 2.0 kcal/mol angenommen, da es sich um eine diffusionskontrollierte Reaktion handeln sollte. Dies zeigen auch die Aktivierungsenergien der Rekombination einfacher alkyl-substituierter Allylradikale¹⁵⁾.

Das Konzentrationsverhältnis $[2]/[1]$ wurde ausgehend von beiden isomeren Crotononitrilen im Temperaturbereich von $+7^{\circ}\text{C}$ bis $+43^{\circ}\text{C}$ ermittelt. Mit Hilfe einer Fehler-

¹²⁾ QCPE-Programm Nr. 209, Autor J. Heinzer.

¹³⁾ E. J. Hamilton jr. und H. Fischer, *Helv. Chim. Acta* **56**, 795 (1973).

¹⁴⁾ R. M. Hoyte und D. B. Denney, *J. Org. Chem.* **39**, 2607 (1974).

¹⁵⁾ H. J. Heftler, C.-H. S. Wu und G. S. Hammond, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 851 (1973).

rechnung unter Berücksichtigung der Genauigkeit der Bestimmung des Konzentrationsverhältnisses und eines Temperaturfehlers von $\pm 2^\circ\text{C}$ werden folgende Arrhenius-Aktivierungsparameter erhalten:

$$E_{A(\text{syn} \rightarrow \text{anti})} = 10.3 \pm 1.3 \text{ kcal/mol}$$

$$E_{A(\text{anti} \rightarrow \text{syn})} = 9.3 \pm 1.1 \text{ kcal/mol}$$

Berücksichtigt man, daß auf Grund der Lage des Gleichgewichtes $E_{A(\text{anti} \rightarrow \text{syn})}$ um 0.15 kcal/mol kleiner sein sollte als $E_{A(\text{syn} \rightarrow \text{anti})}$ und nimmt dann den Mittelwert, erhält man 9.9 kcal/mol für die Aktivierungsenergie. Der angegebene Fehler ist die Standardabweichung, der wahre Fehler dürfte wegen der Näherungen in der kinetischen Ableitung bei ± 2 kcal/mol liegen. Es zeigt sich also, daß die Isomerisierungsbarriere mit der der dicyan-substituierten Verbindungen vergleichbar ist. Hieraus muß man schließen, daß die Einführung einer zweiten Cyangruppe in 1-Stellung des Allylgerüsts keinen zusätzlichen Effekt auf die Höhe der Rotationsbarriere ausübt.

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

Ausgangsverbindungen: *cis*- und *trans*-Crotononitril wurden durch Destillation eines Gemisches an einer Drehbandkolonne (Länge 1 m) getrennt. Gaschromatographisch konnte keine wechselseitige Verunreinigung festgestellt werden Ethyldenmalononitril¹⁶⁾, 1,1-Dicyan-2-methyl-1-propen¹⁷⁾ und 2-Cyan-3,4,4-trimethyl-2-pentensäure-ethylester¹⁸⁾ wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

Als Lösungsmittel für die ESR-Spektroskopie wurden Trichlorethylen und 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan (Frigen 113) verwendet. Substrat, Di-*tert*-butylperoxid und Lösungsmittel (im Volumenverhältnis 2 : 3 : 5) wurden durch Spülen mit nachgereinigtem Stickstoff sorgfältig von Sauerstoff befreit. Die Radikale wurden durch Bestrahlung mit einer 1 kW Philips Hg-Höchstdrucklampe im Hohlraumresonator des ESR-Gerätes (Varian E3) erzeugt, wobei die Lösung mit Hilfe eines mechanischen Vorschubs aus einer Spritze langsam durch eine Flachküvette aus Suprasil geführt wurde¹⁹⁾. Die Durchflußgeschwindigkeit ist variabel und betrug normalerweise 0.03 ml/min. Die Meßtemperatur wurde mit einem Thermoelement bei Austritt der Lösung aus dem Hohlraumresonator bestimmt.

¹⁶⁾ M. R. S. Weir und J. B. Hyne, Can. J. Chem. 43, 772 (1965).

¹⁷⁾ H. Hart und Y. C. Kim, J. Org. Chem. 31, 2784 (1966).

¹⁸⁾ E. J. Cragoe, C. M. Robb und J. M. Sprague, J. Org. Chem. 15, 381 (1950).

¹⁹⁾ H. Paul und H. Fischer, Helv. Chim. Acta 56, 1575 (1973).