

Resonanzstabilisierung von Alkylradikalen durch zwei geminale Cyangruppen

Joachim Pakusch, Hans-Dieter Beckhaus und Christoph Rühardt*

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Freiburg,
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

Eingegangen am 11. Oktober 1990

Key Words: Bond cleavage, C—C, kinetics of / Radicals, stability of / Geminal substituents, energetic interaction of

Effects of Substituents on the Strength of C—C Bonds, 10^{11} . — Resonance Stabilization of Alkyl Radicals by Two Geminale Cyano Groups

The activation parameters of the homolytic cleavage of the C_q-C_q bonds of several dialkylated malonodinitriles (**2–5**) and of 1,1,2,2-tetracyanoethane (**7**) and the heat of dissociation of **6** in solution have been determined. Together with the ground state strain of the radical precursors (obtained from the heats of combustion or EFF calculations) the steric influence on the dissociation process has been determined. The reson-

ance stabilization energy of α,α' -dicyanoalkyl radicals then calculated was (12.4 ± 0.9) kcal/mol. This result is discussed within the concept of capto-dative stabilization. The destabilizing interaction of two geminal cyano groups is apparently the same in the ground state of **2–7** and the radicals generated from them.

Seit den Arbeiten von Dewar²⁾, der den Begriff der „konkurrierenden Resonanz“ prägte, hatte die Frage nach der Additivität von Resonanzeffekten besondere Aufmerksamkeit erlangt. Viele und Mitarbeiter entwickelten später³⁾ das sog. „capto-dative Konzept“. Anhand sehr einfacher, qualitativer Überlegungen auf der Grundlage der Resonanztheorie machten sie Voraussagen³⁾ über die thermodynamische Stabilität disubstituierter Alkylradikale. So sollte ein Radikal, das in α -Position durch eine elektronenziehende („capto-“) und eine elektronenschiebende („dativ“) Gruppe substituiert ist, eine Stabilisierung erfahren, die größer als die Summe der Einzeleffekte ist (synergetischer Effekt). Auf der anderen Seite postulierten sie bei der α -Substitution eines Radikals durch jeweils zwei dative oder zwei capto-Gruppen eine weniger als additive Stabilisierung (antagonistischer Effekt).

Teile dieser Voraussagen wurden mit einer in unserer Arbeitsgruppe entwickelten Methode⁴⁾ überprüft. Hierbei werden Resonanzenthalpien α,α' -disubstituierter Alkylradikale direkt aus der kinetischen und thermodynamischen Stabilität geeigneter Radikalvorläufer unter Abtrennung der sterischen Destabilisierung des Grundzustands bestimmt. Die Wirkung der Substituenten kann dann anhand des Vergleichs mit den entsprechenden Enthalpiedaten einfach substituierter Alkylradikale diskutiert werden.

Besonders sorgfältig wurden „capto-dative“ Radikale untersucht, die gleichzeitig durch eine Cyan- und eine Methoxygruppe substituiert sind^{5–9)}. Hierbei konnte jedoch nur eine additive und nicht die geforderte synergetische Stabilisierung gefunden werden. Die ermittelte Resonanzenthalpie war zudem nicht von der Polarität des Lösungsmittels abhängig⁸⁾, wie aufgrund theoretischer Untersuchungen postuliert¹⁰⁾ worden war.

Auch der Frage nach dem antagonistischen Effekt bei der Einführung zweier Donor- oder Akzeptorgruppen wurde bereits nachgegangen. Die Untersuchungen an 1,1,2,2-Tetraalkoxyethanen^{8,11)} werden allerdings durch den anomeren Effekt erschwert. Sein stabilisierender Einfluß auf den Grundzustand und die gebildeten Radikale war unterschiedlich¹¹⁾.

Bereits viel früher hatte Barbe¹²⁾ bei α,α' -dicyansubstituierten Alkylradikalen tatsächlich eine etwas weniger als additive Stabilisierung für diese Radikale gefunden. Die von ihm ermittelte Resonanzenthalpie war jedoch nur als vorläufiger Wert anzusehen, da sowohl die kinetischen Daten (Aufspaltung der Freien Aktivierungsenthalpien ΔG_{300}^\ddagger in die Aktivierungsenthalpien ΔH^\ddagger und -entropien ΔS^\ddagger) als auch die Grundzustandsspannungen nur überschlagsmäßig vorgelegen. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die endgültige Beantwortung der Frage nach der Stabilisierung eines Alkylradikals durch zwei geminale capto-Gruppen.

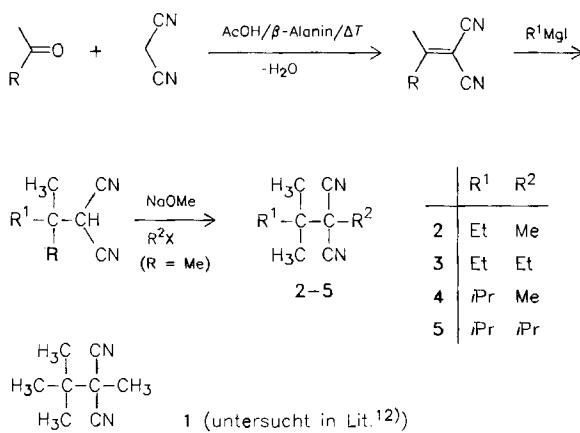
Synthesen

Die Darstellung einiger dialkylierter Malonsäuredinitrile **2–5** als Radikalvorläufer wurde von Barbe¹²⁾ übernommen (Schema 1).

Als Vergleichsverbindungen für die quantitativen Produktanalysen der Thermolyse dienten die monoalkylierten Malonsäuredinitrile Methyl-, Ethyl- und Isopropylmalonsäuredinitril. Methylmalonsäuredinitril wurde analog zu der weiter unten beschriebenen Darstellung von (4-Methylphenyl)malonsäuredinitril^{13,14)} synthetisiert, die beiden anderen Verbindungen wurden durch Alkylierung des unsubstituierten Malonsäuredinitrils in Gegenwart geeigneter Basen (Natriumhydrid, Kalium-*tert*-butylat) und des-

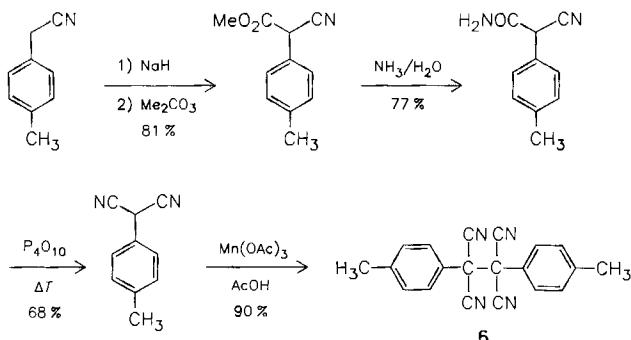
tillative Trennung des Gemisches aus mono-, di- und unalkyliertem Produkt erhalten.

Schema 1. Darstellung der dialkylierten Malonsäuredinitrile **2–5**



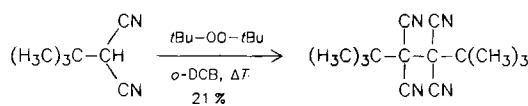
Als weitere Radikalvorläufer wurden die beiden 1,1,2,2-Tetracyanethane **6** und **7** synthetisiert. Der Zugang zu **6** war bekannt^{13,14)} (Schema 2).

Schema 2. Darstellung von 1,1,2,2-Tetracyan-1,2-bis(4-methylphenyl)ethan (**6**)^{13,14)}



Bei der Synthese von **7** ging man vom Konzept der radikalischen Dehydrodimerisierung^{15,5)} von *tert*-Butylmalonsäuredinitril¹²⁾ aus. Als Wasserstoffakzeptor dienten dabei thermisch aus Di-*tert*-butylperoxid in 1,2-Dichlorbenzol erzeugte Methylradikale.

Schema 3. Darstellung von 1,2-Di-*tert*-butyl-1,1,2,2-tetracyanethan (**7**)

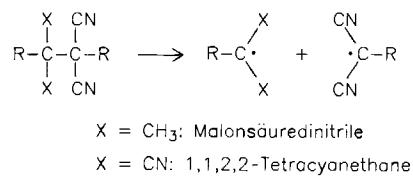


Kinetik und Thermodynamik der Thermolysereaktionen

Die gaschromatographische Analyse der Thermolyseprodukte von **2–7** nach der Methode des internen Standards¹⁶⁾ belegte, daß in allen Fällen im ersten Schritt die schwächste

C_q-C_q -Bindung im Molekül homolytisch gespalten wird (Schema 4).

Schema 4. Thermolyse von Malonsäuredinitrilen und 1,1,2,2-Tetracyanethanen



In Gegenwart eines Radikalfängers (Mesitylen, 9,10-Dihydroanthracen, Thiophenol) reagieren die α,α' -dicyansubstituierten Alkylradikale durch H-Übertragung überwiegend zum entsprechenden monosubstituierten Malonsäuredinitril (Ausbeute rund 72–98%).

Die durch Wasserstofftransfer auf die tertiären Alkylradikale gebildeten Produkte waren aufgrund ihrer niedrigen Molmasse äußerst schwierig nachzuweisen. Sowohl bei **4** als auch bei **5**, die beide primär das 1,1,2-Trimethylpropyl-Radikal bildeten, gelang es, die Ausbeute an 2,3-Dimethylbutan mit jeweils etwa 45% zu ermitteln. Weitere Disproportionierungs-, Kombinations- und Additionsprodukte der Primärradikale konnten nicht erfaßt werden.

Die Geschwindigkeiten und Aktivierungsparameter der thermischen Dissoziation der Malonsäuredinitrile **2–5** sowie des 1,1,2,2-Tetracyanethans **7** wurden mit der Ampullen-technik^{17,18)} unter gaschromatischer Verfolgung der Edukt-abnahme gemessen (GC-Methode^{17,18)}). Die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung sind in Tab. 6 und die daraus errechneten Aktivierungsdaten in Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 1. Aktivierungs- bzw. Dissoziationsparameter der Radikaldissociation substituierter Ethane $\text{R}^1\text{CX}_2-\text{C}(\text{CN})_2\text{R}^2$

Verb.	R^1	R^2	X	ΔG_{300}^\ddagger [kcal/mol]	ΔH^\ddagger [e.u.]	ΔS^* [e.u.]	$T_{1/2}^{a)}$ [°C]
1 ^{b)}	Me	Me	Me	53.0	56.5	6.0	406
2	Et	Me	Me	50.5	53.9	5.9	376.9
3	Et	Et	Me	49.7	52.7	5.3	367.1
4	iPr	Me	Me	47.9	52.4	7.8	344.7
5	iPr	iPr	Me	43.4	48.0	7.9	293.1
6	4-MePh	4-MePh	CN	—	21.6 ^{c,d)}	21.8 ^{c,d)}	—
				—	21.4 ^{e)}	25.1 ^{e)}	—
7	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	CN	29.5	35.5	10.5	136.9

^{a)} Temperatur, bei der die Halbwertszeit 1 h beträgt. — ^{b)} Lit.¹²⁾.

^{c)} Dissoziationsenthalpie/-entropie aus ESR-Gleichgewichtsmessungen. — ^{d)} In *tert*-Butylbenzol. — ^{e)} In 1,2-Dichlorbenzol.

Die Thermolyse von **6** ließ sich nicht kinetisch mit der Absangmethode vermessen. Die Konzentrationsabnahme von **6** gehörte nicht dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung, auch nicht bei Zusatz eines der genannten Radikalfänger in großem Überschuß (siehe Experimenteller Teil). Es gelang jedoch, durch ESR-Gleichgewichtsmessungen die Dissoziationsparameter der Homolyse der zentralen

C_q-C_q-Bindung in *tert*-Butylbenzol und 1,2-Dichlorbenzol zu messen. Die Resultate enthält Tab. 1.

Bestimmung der Spannungsenthalpien

Zu der notwendigen Erfassung der sterischen Destabilisierung des Grundzustands wurden die Spannungsenthalpien H_{Sp} ¹⁹⁾ von 1–7 benötigt. Sie ergeben sich aus den Standardbildungsenthalpien $\Delta H_f^0(g)$, die entweder experimentell aus Verbrennungsexperimenten oder rechnerisch z.B. mit dem Kraftfeld MM2 von Allinger²⁰⁾ zugänglich sind.

Bei beiden 1,1,2,2-Tetracyanethanen 6, 7 wurde von der experimentellen Bestimmung Gebrauch gemacht (siehe Tab. 2). Der Normalbildungsenthalpie ΔH_f^N lagen dabei bekannte Gruppen-Inkremeante²¹⁾ zugrunde. Das Inkrement für die Gruppe C_q(CN)₂ {I[C_q(CN)₂] = 67.22 kcal/mol} wurde aus der experimentellen Standardbildungsenthalpie $\Delta H_f^0(g)$ des einfachsten Vertreters, des Dimethylmalonsäuredinitrils, berechnet²²⁾.

Tab. 2. Experimentelle Spannungsenthalpien (H_{Sp}) von 6/7

Verb.	$\Delta H_f^0(g)$ ^{a)}	ΔH_f^N ^{b)} [kcal/mol]	H_{Sp}
6	175.58	163.06	12.5
7	91.35	73.54	17.8

^{a)} Standardbildungsenthalpie. — ^{b)} Normalbildungsenthalpie.

Bei den Malonsäuredinitrilen 1–6 wurde versucht, die Spannungsenthalpien mit Hilfe von EFF-Rechnungen zu ermitteln. Hierbei wurde das für Alkybenzole erweiterte²³⁾ Kraftfeld MM2 von Allinger²⁰⁾ verwendet. Durch umfangreiche Vergleiche der Resultate mit experimentellen Daten^{1b)} (Verbrennungsexperimente, Röntgenstrukturanalysen) wurde jedoch gezeigt, daß das erwähnte Kraftfeld die geminalen, dipolaren Wechselwirkungen bei α,α' -Dicyanverbindungen unzureichend beschreibt. Alternativ dazu bietet MM2 die Möglichkeit, jedem Atom eine Punktladung zuzuschreiben und somit die lokalisierten Dipolmomente auf das gesamte Molekül zu verteilen. Diese Punktladungen wurden nach einem von Gasteiger²⁴⁾ entwickelten Verfahren für Moleküle mit σ - oder nicht-konjugierten π -Bindungssystemen errechnet. Doch auch hierdurch war keine Verbesserung des MM2-Verfahrens zu erzielen. Eine detaillierte Beschreibung dieser Untersuchungen enthält Lit.^{1b)}.

Nimmt man jedoch an, daß diese geminalen Wechselwirkungen in den gesättigten Malonsäuredinitrilen von ähnlicher Größe wie im α,α' -Dicyanalkyradikal sind, so sollten sie keinen Beitrag zur spannungsbedingten Dissoziations-tendenz der Malonsäuredinitrile leisten. Man kann daher, ähnlich wie bei der Einführung der Dissoziationsspannung D_{Sp} ⁴⁾, ein H_{Sp}^* definieren, das der Differenz der Spannungsenthalpie H_{Sp} aus EFF-Rechnungen und dem – falsch berechneten – polaren Beitrag E_{Dipol} entspricht und bei der nachfolgend beschriebenen Abtrennung des sterischen Effekts verwendet werden kann. Die Ergebnisse der Rechnungen sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tab. 3. Standardbildungsenthalpie [$\Delta H_f^0(g)$] und Spannungsenthalpien (H_{Sp}/H_{Sp}^*) von 1–5 nach EFF-Rechnungen

Verb.	$\Delta H_f^0(g)$ ^{MM2}	H_{Sp} [kcal/mol]	H_{Sp}^* ^{a)} [kcal/mol]
1	27.17	9.8	3.1
2	24.28	12.1	5.3
3	19.49	12.4	5.7
4	21.02	15.9	9.2
5	13.20	20.3	13.6

^{a)} $H_{Sp} = E_{Dipol}$.

Resultate und Diskussion

Um den Beitrag der Grundzustandsspannung bei der Bestimmung der Resonanzenthalpie eines α,α' -dicyansubstituierten Alkyradikals abzutrennen, werden die Freien Aktivierungsenthalpien der C–C-Bindungsspaltung von 1–5 bei 300°C (ΔG_{300}^\ddagger) mit den Spannungsenthalpien H_{Sp}^* korreliert⁴⁾ (siehe Abb. 1 und Tabellen 1 und 3).

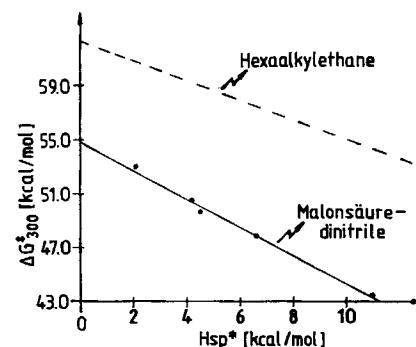


Abb. 1. Korrelation zwischen ΔG_{300}^\ddagger der C–C-Bindungsspaltung und H_{Sp}^* -Werten (aus EFF-Rechnungen) bei 1–5 und Vergleich mit der Reihe der symmetrischen Hexaalkylethane^{25,4)} (obere Gerade)

Abb. 1 zeigt, daß zwischen ΔG_{300}^\ddagger und H_{Sp}^* eine hervorragende Korrelation besteht, die der folgenden Gleichung gehorcht:

$$\begin{aligned}\Delta G_{300}^\ddagger &= (55.3 \pm 0.6) - (0.86 \pm 0.07) \cdot H_{Sp}^* [\text{kcal/mol}] \\ r &= -0.990; \text{ Anzahl der Verbindungen: 5;} \\ \Delta S^\ddagger &= 6.6 \text{ e.u. (Mittelwert)}\end{aligned}$$

Diese Beziehung ist nach Lit.⁴⁾ mit der analogen Relation bei symmetrischen Hexaalkylethanen^{25,4)} (obere Gerade in Abb. 1) zu vergleichen, die bei der Homolyse nicht-resonanzstabilisierte Radikale bilden und als Bezugssystem dienen:

$$\begin{aligned}\Delta G_{300}^\ddagger &= (62.1 \pm 0.7) - (0.63 \pm 0.03) \cdot H_{Sp} [\text{kcal/mol}]^{25,4)} \\ r &= -0.987; \text{ Anzahl der Verbindungen: 13;} \\ \Delta S^\ddagger &= 16.2 \text{ e.u. (Mittelwert)}\end{aligned}$$

Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen mittleren Aktivierungsentropien beider Verbindungsserien gelangt man zur Resonanzenthalpie H_r eines α,α' -dicyansubstituierten Alkyradikals:

$$\begin{aligned}
 H_r &= \Delta\Delta H^+ (H_{Sp} = 0) = \Delta\Delta G_{300}^+ (H_{Sp} = 0) + T\Delta\Delta S^+ \\
 &= (62.1 \pm 0.7) - (55.3 \pm 0.6) \\
 &\quad + 0.57315 \cdot (16.2 - 6.6) [\text{kcal/mol}] \\
 &= (12.3 \pm 0.9) \text{ kcal/mol}
 \end{aligned}$$

Aus der Reihe der symmetrischen Tetracyanethane wurde das Dissoziationsverhalten nur je eines aromatischen und eines aliphatischen Vertreters untersucht (**6**, **7**). Damit ist die Anzahl an untersuchten Verbindungen für eine vollständige $\Delta G_{300}^+/H_{Sp}$ -Korrelation zu gering. Die Resonanzenthalpie H_r des substituierten Alkyradikals wurde daher durch Vergleich der Aktivierungs- bzw. Dissoziationsenthalpie von **7** bzw. **6** (ΔH^+ bzw. ΔH_{Diss}) mit der interpolierten Aktivierungsenthalpie eines Hexaalkyl-^{25,4)} bzw. 1,2-Diaryltetraalkylethans²⁶⁾ mit derselben Spannungsenthalpie [$\Delta H^+(H_{Sp})$] ermittelt. Die Beziehung zwischen ΔG_{300}^+ und H_{Sp} bei 1,2-Diaryltetraalkylethanen²⁶⁾ lautet:

$$\begin{aligned}
 \Delta G_{300}^+ &= (43.3 \pm 2.3) - (0.64 \pm 0.11) H_{Sp} [\text{kcal/mol}]^{26)} \\
 r &= -0.92; \text{Anzahl der Verbindungen: 9;} \\
 \Delta S^+ &= 20 \text{ e.u. (Mittelwert)}
 \end{aligned}$$

Tab. 4 enthält neben den experimentellen (H_{Sp} , ΔH^+ und ΔH_{Diss}) und interpolierten Enthalpiedaten [$\Delta H^+(H_{Sp})$] die Resonanzenthalpien H_r , die nach

$$H_r = 1/2 [\Delta H^+(H_{Sp}) - \Delta H^+ \text{ bzw. } \Delta H_{Diss}]$$

berechnet wurden.

Tab. 4. Vergleich der Aktivierungs- und Dissoziationsenthalpien von **6** und **7** mit gleichgespannten Hexaalkyl- bzw. 1,2-Diaryltetraalkylethanen $\text{RC}(\text{CN})_2 - \text{C}(\text{CN})_2\text{R}$

Verb.	R	H_{Sp} ^{a)}	$\Delta H^b)$	$\Delta H^+(H_{Sp})$ [kcal/mol]	H_r
6	4-MePh	12.5	21.5	63.5 ^{c)} 46.8 ^{d)}	21.0 12.6
7	tBu	17.8	35.5	60.2 ^{e)}	12.3

^{a)} Experimentelle Spannungsenthalpien. — ^{b)} Dissoziations- (**6**), Aktivierungsenthalpie (**7**). — ^{c)} ΔH^+ eines Hexaalkylethans mit gleichem H_{Sp} . — ^{d)} ΔH^+ eines 1,2-Diaryltetraalkylethans mit gleichem H_{Sp} .

Subtrahiert man beim Vergleich von **6** mit dem Vertreter der Hexaalkylethane von der Resonanzenthalpie diejenige eines Phenylrests (8.4 kcal/mol^{27,26)}), so ergibt sich aus den Untersuchungen an 1,1,2,2-Tetracyanethanen eine mittlere Resonanzenthalpie H_r eines geminal dicyansubstituierten Alkyradikals von

$$H_r = (12.5 \pm 0.2) \text{ kcal/mol}.$$

Aus der Übereinstimmung der Resultate für **6** (aus der Dissoziations-) und **7** (aus der Aktivierungsenthalpie) läßt sich der Schluß ziehen, daß bei der Dissoziation von **7** die Aktivierungs- und die Dissoziationsenthalpie identisch sind⁴⁾. Die Rekombination der *tert*-Butyldicyanmethyl-Radikale besitzt also keine Aktivierungsbarriere. Folglich liegt der Analogieschluß nahe, daß auch die Rekombination der

strukturell sehr ähnlichen Dicyan(4-methylphenyl)methyl-Radikale diffusionskontrolliert ist. Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zu Befunden von Khudyakov und Mitarbeitern²⁸⁾, die für diese Radikalreaktion eine Aktivierungsbarriere von etwa 6–7 kcal/mol gefunden hatten, die jedoch später von Leroy angezweifelt wurde²⁹⁾.

Zusammenfassend beträgt die Stabilisierung, die zwei Cyangruppen auf ein Radikalzentrum ausüben,

$$H_r = (12.4 \pm 0.9) \text{ kcal/mol}.$$

Die früher gefundene¹²⁾ Stabilisierung von 8.5 kcal/mol wurde damit nach oben korrigiert. Der Wert ist mit der Resonanzenthalpie einer einzelnen Cyangruppe zu vergleichen, die mit 5.5³⁰⁾ bzw. 4.1 kcal/mol^{1b)} angegeben wurde. Bei vollständiger Additivität der Effekte wären also 8.2–11.0 kcal/mol zu erwarten. Mit dieser im Rahmen der Fehlergrenzen guten Übereinstimmung wird eine antagonistische Stabilisierung eines Alkyradikals durch zwei geminale Cyangruppen, wie von Viehe und Mitarbeitern³⁾ postuliert, unwahrscheinlich.

Wie die Röntgenstrukturanalysen von **6**¹⁾ und anderer aromatischer 1,1,2,2-Tetracyanethane⁴¹⁾ darüber hinaus übereinstimmend zeigen, sind die Längen der zentralen $C_q - C_q$ -Bindungen hier vergleichsweise⁴⁾ schwach verlängert.

Die Übereinstimmung der Resultate aus den Untersuchungen an dialkylierten Malonsäuredinitrilen und 1,1,2,2-Tetracyanethanen stützt zudem eine wichtige Annahme, die bei der $\Delta G_{300}^+/H_{Sp}$ -Korrelation gemacht wurde: Der (destabilisierende²²⁾) Einfluß geminaler Dicyansubstitution ist auf ein gesättigtes Molekül genauso groß wie auf ein Radikal. Nur unter dieser Voraussetzung hatten sich die Spannungsenthalpien der Malonsäuredinitrile aus den EFF-Rechnungen abschätzen lassen.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

IR: Perkin-Elmer-Spektrophotometer 421. — $^1\text{H-NMR}$: Varian EM 390 und Bruker WM 250. — ESR: Bruker BER-420. — MS: Finnigan MAT 44s. — UV: Zeiss-Spektrophotometer PMQ III. — GC: Carlo Erba-Fractovap 4130 und CG 6000 (Vega Series). — HPLC: Waters-Pumpe 510, Absorptionsdetektor 440 und Autosampler WISP 710A. — Elektronische Integratoren bei der quantitativen Auswertung der Chromatogramme: HP 3390A Hewlett-Packard, CI-10 LDC/Milton Roy und D 2000-Chromato-Integrator Merck-Hitachi. — Thermostatisierungen: Ultrathermostat NB-315 mit elektronischer Regeleinheit R 10/20/30 (Fa. Lauda; Ölfüllung) und F2 (Fa. Haake; Wasserfüllung). — Temperaturmessungen: Platinwiderstandsthermometer Pt100/S1220 (Fa. Systemtechnik AB). — EFF-Rechnungen: MicroVAX II mit Sigmex Model 6110-Bildschirm.

Synthesen

Dialkylierte Malonsäuredinitrile: Die Darstellung von **2–5** erfolgte nach Lit.¹²⁾ in vergleichbaren Ausbeuten.

2-Cyanpropionsäure-methylester: 5.5 g Propionitril (0.10 mol) wurden unter Stickstoff analog Lit.¹³⁾ in 70 ml 1,2-Dimethoxyethan

mit 2.4 g Natriumhydrid (0.10 mol) und 18.0 g Dimethylcarbonat (0.20 mol) umgesetzt. Ausb. 2.1 g (18.0 mmol, 18%), Sdp. 74 °C/12 Torr (Lit.³¹⁾ 80 °C/12 Torr). — IR (CCl₄): $\tilde{\nu}$ = 2255 cm⁻¹ (CN), 1755 (CO). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.54 (d, J = 7.3 Hz, 3H, CH₃CH), 3.44 (q, J = 7.3 Hz, 1H, CH₃CH), 3.77 (s, 3H, CH₃O).

2-Cyanpropionamid: In Analogie zu Lit.¹³⁾ ließ man 2.1 g 2-Cyanpropionsäure-methylester (18.0 mmol) mit 5 ml konz. wäßriger Ammoniaklösung reagieren. Nach Trocknen des durch Filtration der Reaktionslösung gewonnenen Feststoffes verblieb ein Rohprodukt, das ohne weitere Reinigung und Untersuchung in die nächste Stufe eingesetzt wurde. Ausb. 1.2 g (12 mmol, 67%). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2250 cm⁻¹ (CN), 1665 (CO).

Methylmalonsäuredinitril: 1.2 g 2-Cyanpropionamid (12 mmol) wurden wie in Lit.³²⁾ mit 6.7 g Phosphorpentoxid (47 mmol) dehydratisiert. Ausb. 0.30 g (3.8 mmol, 31%; Lit.³²⁾ 78%), Sdp. 75 °C/12 Torr, Schmp. 36 °C (Lit.³²⁾ 36–37 °C). Reinheit lt. GC >99%; GC-Bedingungen: Kapillarsäule OV17/25 m, $T_{\text{Inj}} = 230$ °C, $T_{\text{Ofen}} = 100$ °C, $t_{\text{rel}}(\text{Prod.}) = 7.3$ min. — IR (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ = 2260 cm⁻¹ (CN). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.79 (d, J = 7.40 Hz, 3H, CH₃), 3.82 (q, J = 7.40 Hz, 1H, CH).

Ethylmalonsäuredinitril: Eine Suspension von 2.1 g Natriumhydrid (87.9 mmol; aus ca. 3 g einer 60proz. Natriumhydrid-Suspension in Mineralöl) in 40 ml 1,2-Dimethoxyethan wurde unter Stickstoff tropfenweise mit einer Lösung von 5.3 g Malonsäuredinitril (80.0 mmol) in 10 ml 1,2-Dimethoxyethan versetzt. Nach abgeklungener Wasserstoff-Entwicklung gab man 13.1 g Ethyliodid (84.0 mmol) hinzu und erhitzte noch 3 h unter Rückfluß. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der ausgefallene Feststoff durch Zugabe von wenig 2 N HCl gelöst. Nach üblicher Aufarbeitung wurde im Wasserstrahlvakuum destilliert, wobei man ein Rohgemisch aus nicht umgesetztem Edukt sowie mono- und dialkyliertem Produkt isolierte. Rohausb. 5.4 g, Zusammensetzung lt. GC: 5% Malonsäuredinitril (0.3 g, 4.5 mmol, 6%), 75% Ethylmalonsäuredinitril (4.0 g, 42.5 mmol, 53%), 20% Diethylmalonsäuredinitril (1.1 g, 9.0 mmol, 11%); GC-Bedingungen: Kapillarsäule OV17/25 m, $T_{\text{Inj}} = 230$ °C, $T_{\text{Ofen}} = 100$ °C, $t_{\text{rel}}(\text{Edukt}) = 10.1$ min, $t_{\text{rel}}(\text{Produkt}) = 9.6$ min, $t_{\text{rel}}(\text{dialk.}) = 9.2$ min. Nach einer Spaltrohrdestillation des Rohprodukts wurde reines Ethylmalonsäuredinitril erhalten. Sdp. 80 °C/12 Torr (Lit.³³⁾ 90–91 °C/20 Torr), Reinheit lt. GC 99%; GC-Bedingungen wie oben. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2250 cm⁻¹ (CN). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.24 (t, $J_{\text{AM}} = 6.85$ Hz, 3H, CH₃), 2.02 (dq, $J_{\text{AM}} = 6.85$, $J_{\text{MX}} = 6.65$ Hz, 2H, CH₂), 3.78 (t, $J_{\text{AM}} = 6.85$ Hz, 1H, CH). — MS (75 eV, Cl/CH₄): m/z (%) = 95 (100) [M⁺ + 1].

Isopropylmalonsäuredinitril: Eine Lösung von 3.9 g Kalium (0.100 mol) in 100 ml *tert*-Butylalkohol wurde unter Rühren tropfenweise zunächst mit einer Lösung von 6.6 g Malonsäuredinitril (0.100 mol) in 30 ml *tert*-Butylalkohol, dann mit 11.3 g 2-Bromopropan (0.100 mol) versetzt. Anschließend erhitzte man unter Rückfluß und rührte bis zur neutralen Reaktion. Danach wurde die Hauptmenge des *tert*-Butylalkohols im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Man versetzte den Rückstand mit 75 ml eiskaltem Wasser und 75 ml Dichlormethan und arbeitete wie üblich auf. Bei der Destillation des Rohprodukts erhielt man eine Mischfraktion aus mono- und dialkyliertem Malonsäuredinitril. Rohausb. 7.8 g, Zusammensetzung lt. GC: 91% Isopropylmalonsäuredinitril (6.9 g, 63.7 mmol, 64%), 9% Diisopropylmalonsäuredinitril (950 mg, 6.3 mmol, 6%); GC-Bedingungen: Kapillarsäule OV17/25m, $T_{\text{Inj}} = 230$ °C, Ofentemperaturprogramm 10 min isotherm bei $T_{\text{Ofen}} = 90$ °C, dann mit 10 °C/min auf $T_{\text{Ofen}} = 220$ °C, $t_{\text{rel}}(\text{Prod.}) = 11.9$ min, $t_{\text{rel}}(\text{dialk.}) = 8.6$ min. Nach der Destillation des Rohprodukts durch eine Spaltrohrkolonne isolierte man reines Isopropylmalon-

säuredinitril, Sdp. 83 °C/12 Torr (Lit.³⁴⁾ 96–97 °C/12 Torr), Reinheit lt. GC 98%; GC-Bedingungen wie oben. — IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2260 cm⁻¹ (CN). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.25 (d, J = 7.00 Hz, 6H, CH₃), 2.37 [dh, $J_A = 7.00$, $J_B = 6.30$ Hz, 1H, CH(CH₃)₂], 3.63 [d, J = 6.30 Hz, CH(CN)₂].

1,1,2,2-Tetracyan-1,2-bis(4-methylphenyl)ethan (6): Die Darstellung erfolgte nach Lit.^{13,14)} in vergleichbaren Ausbeuten. Für die Verbrennungsexperimente wurde eine Probe mehrfach aus absolutem Toluol umkristallisiert. Schmp. 209.0 °C (Toluol) (Lit.¹⁴⁾ 201–202 °C). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2250 cm⁻¹ (CN). — ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 2.41 (s, 3H, CH₃), 7.24 (AA'BB', J = 8.3 Hz, 2H, aromat. 3-/5-H), 7.39 (AA'BB', J = 8.3 Hz, 2H, aromat. 2-/6-H).

C₂₀H₁₄N₄ (310.4) Ber. C 77.42 H 4.52 N 18.06
Gef. C 77.22 H 4.53 N 17.89

1,2-Di-*tert*-butyl-1,1,2,2-tetracyanethan (7): Darstellung analog zu Lit.^{5,15)}: Eine Lösung von 2.0 g *tert*-Butylmalonsäuredinitril¹²⁾ (16.4 mmol) und 4.4 g Di-*tert*-butylperoxid (30.1 mmol) in 10 ml Chlorbenzol wurde 7.5 h unter Stickstoff und Rückfluß gerührt. Das Rohprodukt filtrierte man über basisches Aluminiumoxid (Laufmittel Dichlormethan) und ließ aus Methanol auskristallisieren. Ausb. 400 mg (1.7 mmol, 21%). Für die Verbrennungsexperimente wurde auf diesem Wege erhaltenes Rohprodukt dreimal aus Methanol umkristallisiert und bei 0.05 Torr und 50 °C sublimiert. Schmp. 112.5 °C (Methanol), Reinheit lt. GC >99.99%; GC-Bedingungen: Kapillarsäule SE30/15m, $T_{\text{Inj}} = 190$ °C, Ofentemperaturprogramm [1] 5 min isotherm bei $T_{\text{Ofen}} = 80$ °C, [2] mit 10 °C/min auf $T_{\text{Ofen}} = 120$ °C, [3] 5 min isotherm bei $T_{\text{Ofen}} = 120$ °C, [4] mit 20 °C/min auf $T_{\text{Ofen}} = 220$ °C, $t_{\text{rel}}(\text{Prod.}) = 11.7$ min. — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2255 cm⁻¹ (CN). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.60 (s, CH₃). — MS (75 eV, Cl/C₄H₁₀): m/z (%) = 243 (100) [M⁺ + 1]. — MS (75 eV, EI): m/z (%) = 121 (7) [M/2⁺], 107 (39) [M/2⁺ - CH₂], 57 (100) [C₄H₉⁺].

C₁₄H₁₈N₄ (242.3) Ber. C 69.39 H 7.49 N 23.12
Gef. C 69.24 H 7.45 N 23.02

Kinetische Untersuchungen

Malonsäuredinitrile (2–5) sowie 1,2-Di-*tert*-butyl-1,1,2,2-tetracyanethan (7): Die Geschwindigkeiten der thermischen Dissoziation wurden mit der Ampullentechnik^{17,18)} und durch gaschromatographische Verfolgung der Eduktabnahme gemessen (GC-Methode^{17,18)}). Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten wurden mit dem Programm KINETIK 80³⁵⁾ entsprechend der Eyring-Beziehung die Aktivierungsparameter errechnet. Die Zusammensetzung der verwendeten Stammlösungen sowie die Ergebnisse der Messungen sind in Tab. 5 und 6 zusammengestellt.

Tab. 5. Stammlösungen zur Untersuchung der C_q–C_q-Bindungs-spaltung von 2–5 und 7

Verb.	St. ^{a)}	$c_{\text{Ed.}}^{\text{b)}$ [mM]	$c_{\text{F}}^{\text{c)}$ [mM]	$n_{\text{F}}^{\text{d)}$ [mol/mol]	$m_{\text{St.}}^{\text{e)}$ [mg/ml]
2	C ₁₄	34.02	475.09	14.0	2.260
3	C ₁₅	39.33	451.68	11.5	2.930
4	C ₁₃	32.02	100.00	3.1	2.500
5	C ₁₃	41.39	411.87	10.0	3.020
7	C ₁₇	26.89 ^{f)}	—	groß ^{f)}	3.775

^{a)} Standard: $C_i - n \cdot C_6H_{2i+2}$. — ^{b)} Konzentration des Edukts in Meisylen. — ^{c)} Konzentration von 9,10-Dihydroanthracen. — ^{d)} Überschuß des Radikalfängers in mol/mol Edukt. — ^{e)} Standard pro ml Stammlösung. — ^{f)} In Meisylen/Thiophenol (4:1).

Tab. 6. Kinetische Untersuchung der Radikaldissoziation von **2–5** und **7** nach der GC-Methode^{17,18)}

T [°C]	$k_{\text{exp}}^{\text{a})}$ [10 ⁴ s ⁻¹]	$\sigma^{\text{b})}$ [10 ⁴ s ⁻¹]	± %	$\tau_{1/2}^{\text{c})}$ [min]	HWZ ^{d)}
(1,1-Dimethylpropyl)methylmalonsäuredinitril (2)					
349.3 ± 0.4	0.295	0.003	1.0	392.1	2.7
357.3 ± 0.3	0.507	0.002	3.6	227.7	2.5
376.5 ± 0.4	1.73	0.02	1.1	66.6	2.7
389.6 ± 0.4	4.28	0.05	1.2	27.0	5.0
398.5 ± 0.3	7.79	0.06	0.8	15.8	4.9
$\Delta G_{300}^{\ddagger} = 50.5 \pm 1.5$ kcal/mol, $\Delta H^{\ddagger} = 53.9 \pm 1.0$ kcal/mol					
$\Delta S^{\ddagger} = 5.9 \pm 1.5$ e.u., $T_{1/2}^{\text{e})} = 376.9^{\circ}\text{C}$					
(1,1-Dimethylpropyl)ethylmalonsäuredinitril (3)					
340.0 ± 0.2	0.293	0.003	1.0	394.7	4.0
347.0 ± 0.3	0.475	0.006	1.4	243.2	2.8
357.3 ± 0.3	0.982	0.011	1.1	117.6	4.2
381.2 ± 0.3	4.75	0.06	1.3	24.3	3.0
389.2 ± 0.3	7.83	0.06	0.8	14.8	2.4
$\Delta G_{300}^{\ddagger} = 49.7 \pm 0.2$ kcal/mol, $\Delta S^{\ddagger} = 52.7 \pm 0.1$ kcal/mol					
$\Delta H^{\ddagger} = 5.3 \pm 0.2$ e.u., $T_{1/2}^{\text{e})} = 367.1^{\circ}\text{C}$					
Methyl(1,1,2-trimethylpropyl)malonsäuredinitril (4)					
314.0 ± 0.2	0.201	0.003	1.3	574.5	2.7
319.9 ± 0.2	0.285	0.004	1.5	405.9	2.4
351.5 ± 0.1	3.28	0.03	0.9	35.2	4.3
359.6 ± 0.2	5.34	0.01	0.3	21.7	2.0
365.0 ± 0.3	6.62	0.21	3.1	17.5	1.8
$\Delta G_{300}^{\ddagger} = 47.9 \pm 1.5$ kcal/mol, $\Delta H^{\ddagger} = 52.4 \pm 1.0$ kcal/mol					
$\Delta S^{\ddagger} = 7.8 \pm 1.7$ e.u., $T_{1/2}^{\text{e})} = 344.7^{\circ}\text{C}$					
Isopropyl(1,1,2-trimethylpropyl)malonsäuredinitril (5)					
262.0 ± 0.2	0.157	0.002	1.4	734.0	2.5
272.6 ± 0.0	0.369	0.002	0.5	313.0	2.9
292.4 ± 0.5	1.79	0.07	3.8	64.6	1.9
302.2 ± 0.0	3.85	0.06	1.5	30.0	2.1
311.6 ± 0.0	8.03	0.11	1.4	14.4	1.9
317.5 ± 0.0	11.4	0.1	1.1	10.1	2.0
$\Delta G_{300}^{\ddagger} = 43.4 \pm 0.5$ kcal/mol, $\Delta H^{\ddagger} = 48.0 \pm 0.3$ kcal/mol					
$\Delta S^{\ddagger} = 7.9 \pm 0.6$ e.u., $T_{1/2}^{\text{e})} = 293.1^{\circ}\text{C}$					
1,1,2,2-Tetracyan-1,2-di- <i>tert</i> -butylethan (7)					
114.3 ± 0.2	0.140	0.003	1.9	826.0	2.0
119.4 ± 0.4	0.262	0.002	0.8	440.6	2.0
138.5 ± 0.2	2.26	0.02	0.9	51.1	4.5
153.7 ± 0.4	11.1	0.1	0.8	10.4	2.6
158.1 ± 0.2	16.7	0.4	2.1	6.9	2.9
$\Delta G_{300}^{\ddagger} = 29.5 \pm 0.2$ kcal/mol, $\Delta H^{\ddagger} = 35.5 \pm 0.1$ kcal/mol					
$\Delta S^{\ddagger} = 10.5 \pm 0.2$ e.u., $T_{1/2}^{\text{e})} = 136.9^{\circ}\text{C}$					

^{a)} Experimentelle Geschwindigkeitskonstante nach 1. Ordnung. — ^{b)} Standardabweichung. — ^{c)} Halbwertszeit. — ^{d)} Anzahl der gemessenen Halbwertszeiten. — ^{e)} Temperatur, bei der die Halbwertszeit 1 h beträgt.

Tab. 7. Quantitative Analyse der Produkte bei der Thermolyse von **2–5** und **7** unter Abfangbedingungen

Verb.	$T^{\text{a})}$ [°C]	HWZ ^{b)}	$f^{\text{c})}$	$\sigma^{\text{d})}$	Ausb. Malo. ^{e)}	$\sigma^{\text{d})}$	Ausb. Kw ^{e)}
2	398.2	21.1	2.171	2.9	0.219	4.5	—
3	398.2	15.8	1.809	1.6	0.826	2.4	—
4	342.0	11.1	2.226	1.6	0.737	7.1	0.449
5	293.0	14.1	1.334	2.9	0.980	3.6	0.441
7	138.5	10.1	1.515	1.8	1.861	2.2	—

^{a)} Thermolysetemperatur. — ^{b)} Anzahl der thermolierten Halbwertszeiten. — ^{c)} Flächenkorrekturfaktor des gebildeten monosubstituierten Malonsäuredinitrils. — ^{d)} Standardabweichung. — ^{e)} Ausbeuten an monosubstituiertem Malonsäuredinitril (Malo.) bzw. Kohlenwasserstoff (Kw) [mol/mol Edukt].

J. Pakusch, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt
Die Resultate der Produktanalysen nach der Methode des internen Standards¹⁶⁾ sind in Tab. 7 zusammengefaßt.

1,1,2,2-Tetracyan-1,2-bis(4-methylphenyl)ethan (6**):** Es wurde zunächst versucht, die Geschwindigkeit der C—C-Bindungsspaltung von **6** analog zur GC-Methode^{17,18)} durch Thermolyse der Verbindung in Gegenwart eines Radikalfängers und HPLC-Verfolgung der Eduktabnahme zu messen. Als Fänger dienten 2,2,6,6-Tetramethylpiperidyloxy (TEMPO), 2-(*tert*-Butylthio)acrylonitril³⁶⁾ (BMAN) und Mesitylen/Thiophenol in verschiedenen Mischungsverhältnissen (siehe Tab. 8; der interne Standard¹⁶⁾ wurde nach der Thermolyse als definiertes Volumen einer Stammlösung hinzugefügt).

Tab. 8. Stammlösungen zur Untersuchung der C_q—C_q-Bindungsspaltung von **6**^{a)}

Nr.	$c^{\text{b})}$ [mM]	Fänger ^{c)}	$n_F^{\text{d})}$ [mM]
I	31.87	BMAN	16.5
II	14.79	TEMPO	27.3
III	8.609	M/T (4:1)	groß
IV	8.306	M/T (1:1)	groß
V	8.635	T	groß

^{a)} HPLC-Bedingungen: Säule Grom Si100/7 μm, Laufmittel 1.0% Essigsäure-Ethylester in *n*-Hexan, Flow 1.1 ml/min; $t_{\text{ref}}(\mathbf{6}) = 20.0$ min, $t_{\text{ref}}(\text{St.}) = 34.9$ min. — ^{b)} Konzentration von **6** in Benzol (I und II) bzw. Mesitylen oder Thiophenol. — ^{c)} BMAN = 2-(*tert*-Butylthio)acrylonitril, TEMPO = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidyloxy, M = Mesitylen, T = Thiophenol. — ^{d)} Überschuß des Radikalfängers [mol/mol **6**].

Die Ergebnisse wurden nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung ausgewertet (Abb. 2, 3).

Beim Ablang mit Thiophenol wurden Kurven erhalten, die mit abnehmender Thiophenolkonzentration und abnehmender Temperatur jeweils zunehmend parabelförmiger wurden (siehe ausgewähltes Beispiel in Abb. 3). Ein ähnlich komplexes Verhalten zeigten analoge Thermolyse mit TEMPO und BMAN als Radikalfänger (siehe Abb. 2).

Auch die Anwendung der Methode des Radikalabfangs^{37,17)}, bei der das Edukt mit einem Unterschuß an Radikalfänger thermoly-

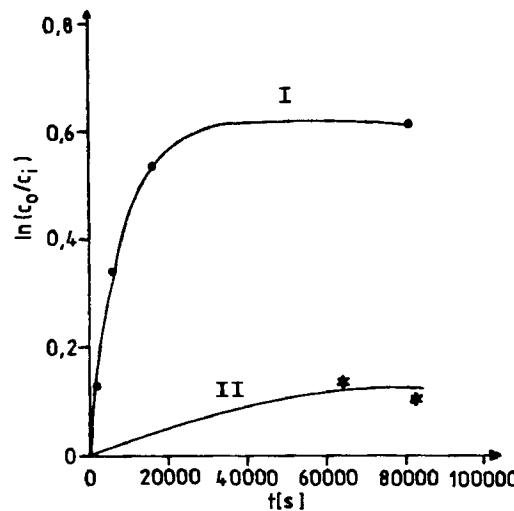


Abb. 2. Thermolyse von Stammlösung I/II bei 30.0 ± 0.1 °C (siehe Tab. 8)

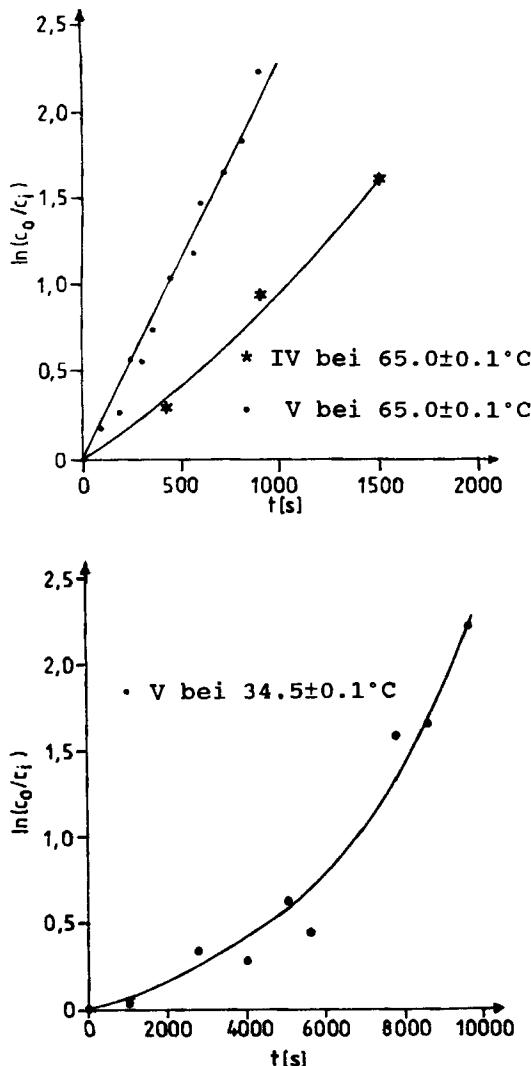


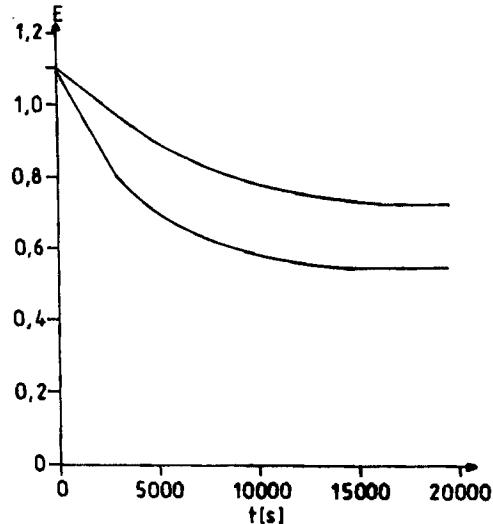
Abb. 3. Thermolyse von Stammlösung IV/V (siehe Tab. 8)

siert wird, führte nicht zum Erfolg. Der Verlauf der Thermolyse bei einer definierten Temperatur lässt sich anhand der Abnahme der UV-Absorption des Inhibitors verfolgen. Als Abfänger fanden stabile Radikalec [α,α' -Diphenyl- β -pikrylhydrazyl (DPPH) und Koelsch-Radikal] bei jeweils zwei verschiedenen Temperaturen Verwendung. Unter der Voraussetzung des raschen Ablangs der gebildeten Radikale und der Stabilität der Produkte sollte die Extinktion des Radikalfängers bei der genannten Wellenlänge linear mit der Zeit abnehmen.^{37,17}

Aus der Steigung der $E(t)$ -Korrelation ist die Dissoziationsgeschwindigkeit des Edukts in das Radikalpaar zu berechnen. In keinem Fall konnte jedoch eine lineare Extinktionsabnahme beobachtet werden. Vielmehr mündeten die Kurven nach einem linearen Anfangsstück stets in einen Plateauwert, der für jeden Inhibitor mit der Meßtemperatur größer wurde (siehe Abb. 4) und mit einer geringen Produktstabilität erklärt werden konnte.

ESR-Gleichgewichtsmessungen: Die Messungen an **6** wurden in zwei Lösungsmitteln, *tert*-Butylbenzol und 1,2-Dichlorbenzol, untersucht. Hierzu verwendete man Stammlösungen mit einer Dicrenkonzentration von 12.115 mm in *tert*-Butylbenzol und von 5.903 mm in 1,2-Dichlorbenzol. Es kam ein ESR-Spektrometer mit thermostatisierbarer (Doppel)Cavity zur Verwendung, das neben

dem Proberöhrchen Platz für einen inerten Kohlestandard, der bei einer gleichbleibenden Temperatur von 25°C ein konstantes ESR-Signal lieferte, bot. Durch einfaches Umschalten konnte wahlweise das Signal der Probe oder des Standards registriert werden. Zum Nachweis des Gleichgewichts wurde zunächst bei 100°C in *tert*-Butylbenzol das ESR-Spektrum der gebildeten Radikale aufgenommen und mit dem Simulationsprogramm ESIM³⁸ simuliert. Die Gleichgewichtsmessungen gliederten sich in vier Schritte.

Abb. 4. Zeitabhängiger Extinktionsverlauf bei dem Versuch des Radikalabfangs von **6** mit Koelsch-Radikal. Meßtemperaturen: obere Kurve 72.2°C; untere Kurve 60.3°C

1. Eichung des Kohlestandards: Jeweils nacheinander wurden die übermodulierten ESR-Signale mehrerer DPPH-Stammlösungen und des Kohlestandards (gleiche Geräteeinstellung) aufgenommen. Die DPPH-Signale wurden elektronisch integriert und die Abstände vom Peakmaximum zum Peakminimum des Standardsignals („peak-to-peak“; PTP) notiert. Aus den UV-spektroskopisch bestimmten Radikalkonzentrationen der DPPH-Lösungen, deren ESR-Signalflächen und den PTP-Höhen des Standards wurde ein mittlerer Eichfaktor f berechnet, der der Radikalkonzentration einer unbekannten Radikallösung entsprach, bei der die Flächenmaßzahl 1 bezogen auf 1 cm Höhe des Kohlestandardsignals betrug.

2. Bestimmung des Zusammenhangs „Fläche/PTP-Höhe“: Bei einigen ausgewählten Temperaturen wurden die vollständigen, übermodulierten ESR-Signale der Dimerenstammlösung integriert und mit ihrer PTP-Höhe (s.o.) korreliert. So genügte es, bei einer gegebenen Temperatur die PTP-Höhe zu messen, um mit dieser Korrelation die zugehörige Signalfläche berechnen zu können.

3. Temperaturreihung: Über den gesamten Meßbereich wurde der Zusammenhang zwischen der am ESR-Thermostaten eingestellten und der tatsächlich im Probenröhrchen herrschenden Temperatur überprüft.

4. Messung der Radikalkonzentration in Abhängigkeit von der Temperatur: Über einen Bereich von ca. 110°C in 5°C-Intervallen in *tert*-Butylbenzol bzw. von 50°C in 10°C-Intervallen in 1,2-Dichlorbenzol wurden die übermodulierten Signale der Dicyan-(4-methylphenyl)methyl-Radikale und des Standards registriert. Aus der PTP-Höhe des Radikalsignals wurde seine Fläche und über die PTP-Höhe des Standardsignals und den Eichfaktor f die Radikalkonzentration bestimmt. Die Messungen in *tert*-Butylbenzol wurden sowohl bei aufsteigenden Temperaturen als auch bei der Wie-

derabkühlung derselben Probe, in 1,2-Dichlorbenzol nur bei aufsteigenden Temperaturen durchgeführt. Aus der Übereinstimmung der Resultate beider Meßreihen in *tert*-Butylbenzol wurde der Schluß gezogen, daß das Dissoziationsgleichgewicht von keinerlei Nebenreaktionen gestört wurde. Alle Auswertungen und die Berechnung der Dissoziationsparameter wurden von einem Rechenprogramm³⁹⁾ durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 9 zusammengefaßt.

Tab. 9. Dissoziationsparameter von 6 aus ESR-Gleichgewichtsmessungen

Lösungsmittel		$\Delta H_{\text{Diss}}^{\text{a})}$ [kcal/mol]	$\Delta S_{\text{Diss}}^{\text{b})}$ [e.u.]
<i>tert</i> -Butylbenzol	Aufheizkurve	21.38 ± 0.06	21.88 ± 0.16
	Abkühlkurve	21.72 ± 0.11	21.69 ± 0.28
	Mittelwert	21.6 ± 0.1	21.8 ± 0.3
1,2-Dichlorbenzol	Aufheizkurve	21.4 ± 0.3	25.1 ± 0.8

^{a)} Dissoziationsenthalpie. — ^{b)} Dissoziationsentropie.

Demgegenüber scheiterte die Messung der Dissoziationsparameter von 7, dessen Aktivierungsparameter aus kinetischen Messungen bekannt waren: Die gebildeten *tert*-Butyldicyanmethyl-Radikale lieferten kein zeitlich konstantes Signal. Infolge nicht näher untersuchter Nebenreaktionen verschwand das Signal bereits wenige Minuten nach dem Aufheizen einer sauerstofffreien Lösung von 7 in Diphenylether auf 210°C. Immerhin konnte jedoch das ESR-Spektrum der Radikale aufgenommen und mit dem Programm ESIM³⁸⁾ simuliert werden^{1b)}.

EFF-Rechnungen: Es wurde stets das für Alkylbenzole erweiterte²³⁾ Kraftfeld MM2 von Allinger²⁰⁾ verwendet. Nähere Einzelheiten zur Durchführung der Rechnungen sind der Programmbeschreibung⁴⁰⁾ bzw. Lit.^{1b)} zu entnehmen. Die berechneten Enthalpidaten beziehen sich immer auf die jeweils stabilste Konformation.

CAS-Registry-Nummern

1: 21954-82-5 / 2: 85688-94-4 / 3: 85688-95-5 / 4: 85688-96-6 / 5: 85688-97-7 / 6: 34404-77-8 / 7: 130933-89-0 / Propionitril: 107-12-0 / Dimethylcarbonat: 616-38-6 / 2-Cyanpropionsäure-methylester: 14618-77-0 / 2-Cyanpropionamid: 563-83-7 / Methylmalonsäuredinitril: 3696-36-4 / Ethylmalonsäuredinitril: 3696-37-5 / Isopropylmalonsäuredinitril: 23741-79-9 / Malonsäuredinitril: 109-77-3 / *tert*-Butylmalonsäuredinitril: 4210-60-0

- ^{1) 1a)} 9. Mitteilung: R. Schulze, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *J. Prakt. Chem.* **323** (1990) 325; 8. Mitteilung: B. Dogan, H.-D. Beckhaus, H. Birkhofer, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1365. — ^{1b)} J. Pakusch, *Dissertation*, Univ. Freiburg, 1990.
- ²⁾ M. J. S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 3353.
- ³⁾ H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Merényi, L. Stella, *Acc. Chem. Res.* **18** (1985) 148, und zitierte Literatur.
- ⁴⁾ C. Rüchardt, H.-D. Beckhaus, *Top. Curr. Chem.* **130** (1985) 1.
- ⁵⁾ H. Birkhofer, *Dissertation*, Univ. Freiburg, 1986.
- ⁶⁾ M. Zamkani, J. H. Kaiser, H. Birkhofer, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **116** (1983) 3216.
- ⁷⁾ H. Birkhofer, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, in *Substituent Effects in Radical Chemistry* (H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Merényi,

- Hrsg.), NATO ASI Series C, Bd. 189, S. 199, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht 1986.
- ⁸⁾ H. Birkhofer, J. Hädrich, J. Pakusch, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, K. Peters, H.-G. v. Schnerring, in *Free Radicals in Synthesis and Biology* (F. Minisci, Hrsg.), NATO ASI Series C, Bd. 260, S. 27, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London 1989.
- ⁹⁾ R. Sustmann, H.-G. Korth, *Adv. Phys. Org. Chem.* **26** (1990), zur Veröffentlichung eingereicht und zitierte Literatur.
- ¹⁰⁾ A. R. Katritzky, M. C. Zerner, M. M. Karlsson, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 7213.
- ^{11a)} H. Birkhofer, J. Hädrich, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Angew. Chem.* **99** (1987) 592; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 573. — ^{11b)} H.-D. Beckhaus, B. Dogan, S. Verevkin, J. Hädrich, C. Rüchardt, *Angew. Chem.* **102** (1990) 313; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 320. — ^{11c)} J. Hädrich, *Dissertation*, Univ. Freiburg, 1989.
- ¹²⁾ W. Barbe, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **116** (1983) 1058.
- ¹³⁾ H. A. P. deJongh, C. R. H. I. deJonge, W. J. Mijs, *J. Org. Chem.* **36** (1971) 3160.
- ¹⁴⁾ H. A. P. deJongh, C. R. H. I. deJonge, H. J. M. Sinnige, W. J. deKlein, W. G. B. Huysmans, W. J. Mijs, W. J. van den Hoek, J. Smidt, *J. Org. Chem.* **37** (1972) 1960.
- ^{15a)} Y. Ito, H. Kato, H. Imai, T. Saegusa, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 6449. — ^{15b)} Y. Ito, H. Imai, K. Segoe, T. Saegusa, *Chem. Lett.* **1984**, 937.
- ¹⁶⁾ R. Kaiser, *Chromatographie in der Gasphase III/2*, 2. Aufl., S. 209, Bibliographisches Institut, Mannheim 1965.
- ¹⁷⁾ H.-D. Beckhaus, *Dissertation*, Univ. Freiburg, 1975.
- ¹⁸⁾ H.-D. Beckhaus, J. Schoch, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **109** (1976) 1369.
- ¹⁹⁾ P. v. R. Schleyer, J. E. Williams, K. R. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 2377.
- ^{20a)} N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 8127. — ^{20b)} U. Burkert, N. L. Allinger, *Molecular Mechanics*, ACS-Monograph Series 177, American Chemical Society, Washington DC 1982.
- ²¹⁾ Gruppeninkremente zur Berechnung von ΔH_f^N für Alkane aus Lit.¹⁹⁾ [$I(CH_3) = -10.05$, $I(CH_2) = -5.13$, $I(CH) = -2.16$, $I(C) = -0.3$ kcal/mol], für Aromaten aus Lit.²³⁾ [$I(C_6) = 5.62$, $I(C_H) = 3.28$ kcal/mol].
- ²²⁾ H.-D. Beckhaus, B. Dogan, J. Pakusch, S. Verevkin, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **123** (1990), im Druck.
- ²³⁾ H. D. Beckhaus, *Chem. Ber.* **116** (1983) 86.
- ²⁴⁾ J. Gasteiger, M. Marsili, *Tetrahedron* **36** (1980) 3219.
- ²⁵⁾ R. Winkler, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **113** (1980) 3456.
- ²⁶⁾ G. Kratt, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **117** (1984) 1784.
- ^{27a)} S. Hellmann, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2238. — ^{27b)} K. H. Eichen, H.-D. Beckhaus, H. Fritz, E. M. Peters, K. Peters, H.-G. v. Schnerring, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **116** (1983) 1787.
- ²⁸⁾ I. V. Khudyakov, A. I. Yasmenko, V. A. Kuzmin, *Int. J. Chem. Kin.* **11** (1979) 621.
- ²⁹⁾ G. Leroy, *Adv. Quant. Chem.* **17** (1985) 1.
- ³⁰⁾ W. Barbe, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **116** (1983) 1042.
- ³¹⁾ K. Freudenberg, W. Kuhn, I. Bumann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **63** (1930) 2380.
- ³²⁾ E. Strack, H. Schwaneberg, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **67** (1934) 39.
- ³³⁾ J. C. Hessler, *Am. Chem. J.* **22** (1894) 185.
- ³⁴⁾ H. Reihlen, G. v. Hessling, W. Hühn, E. Weinbrenner, *Liebigs Ann. Chem.* **493** (1932) 20.
- ³⁵⁾ W. Barbe, *Dissertation*, Univ. Freiburg, 1981.
- ³⁶⁾ K.-D. Gundermann, R. Thomas, *Chem. Ber.* **89** (1956) 1263.
- ³⁷⁾ H.-J. Quadbeck-Seeger, *Dissertation*, Univ. München, 1967.
- ³⁸⁾ Das Programm wurde freundlicherweise von A. Campbell (West Virginia Univ.) zur Verfügung gestellt.
- ³⁹⁾ Hierbei handelt es sich um ein im Arbeitskreis entwickeltes Routineprogramm.
- ⁴⁰⁾ N. L. Allinger, Y. H. Yuh, *Programmbeschreibung MM2*, QCPE 395 (1979).
- ⁴¹⁾ B. Morosin, H. J. Plastas, L. B. Coleman, J. M. Stewart, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **34** (1978) 540.