

## Rotationsbarriere in 1,2-Dienen; Resonanzenergie des Allyl-Radikals

Wolfgang R. Roth\*, Günter Ruf und Phillip W. Ford

Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum,  
D-4630 Bochum, Universitätsstraße 150

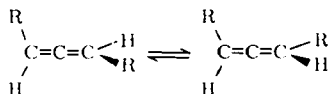
Eingegangen am 24. August 1973

Die Rotationsbarriere der C=C-Bindungen im 1,3-Dimethyl- (**1a**) und 1,3-Di-*tert*-butyllallen (**1b**) wurde aus den in der Gasphase ermittelten Racemisierungsgeschwindigkeiten zu 46.17 bzw. 46.91 kcal/mol bestimmt. Durch Vergleich mit der Rotationsbarriere im 2-Buten ergibt sich für die Resonanzenergie des Allyl-Radikals ein Wert von 14.0 kcal/mol (abgeschätzter Fehler  $\pm 2$  kcal/mol).

### Rotational Barrier in 1,2-Dienes; Resonance Energy of the Allylic Radical

From the rate of racemisation of 1,3-dimethyl- (**1a**) and 1,3-di-*tert*-butyllallene (**1b**) in the gas phase the rotational barriers of the C=C bonds were determined to be 46.17 and 46.91 kcal/mole, respectively. By comparison with the rotational barrier of 2-butene a value of 14.0 kcal/mole is obtained for the resonance energy of the allylic radical (estimated uncertainty  $\pm 2$  kcal/mole).

Die Rotationsbarriere im Allen ist wiederholt berechnet worden, wobei die angegebenen Werte zwischen 27 und 92 kcal/mol streuen<sup>1)</sup>. Wir haben am Beispiel des 1,3-Dimethyl- (**1a**) sowie des 1,3-Di-*tert*-butyllallens (**1b**) die Rotationsbarriere der Doppelbindungen aus der Racemisierungsgeschwindigkeit optisch aktiver Isomere bestimmt mit dem Ziel, die Resonanzenergie des Allyl-Radikals zu ermitteln.



**1a:** R = CH<sub>3</sub>

**1b:** R = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

### Kinetik

Die Racemisierungsgeschwindigkeit wurde in einem Luftthermostaten mit einer Temperaturkonstanz besser als  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  gemessen. Als Reaktionsgefäß diente ein 20-Liter-Pyrex-Kolben, der mit Äthylenoxid (bei **1a**) bzw. Cyclopropan (bei **1b**)

<sup>1)</sup> L. J. Schaad, *Tetrahedron* **26**, 4115 (1970); L. J. Schaad, L. A. Burnelle und K. P. Dressler, *Theor. Chim. Acta* **15**, 91 (1969); L. Radom und J. A. Pople, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 4786 (1970); M. J. S. Dewar und M. C. Kohn, ebenda **94**, 2699 (1972); J.-M. André, M.-C. André und G. Leroy, *Chem. Phys. Lett.* **3**, 695 (1969); R. J. Buenker, *J. Chem. Phys.* **48**, 1368 (1968); Y. A. Kruglyak und G. G. Dyadyusha, *Theor. Chim. Acta* **12**, 18 (1968); R. Hoffmann, *Tetrahedron* **22**, 521 (1966); W. T. Bordon, *J. Chem. Phys.* **45**, 2512 (1966).

konditioniert worden war. Die Drehwerte wurden jeweils in Substanz in einer 1.00-cm-Mikrozelle bei 25°C mit einem Perkin-Elmer-Polarimeter Typ 141 M an gaschromatographisch gereinigten Proben bestimmt. Die für die Messung eingesetzten Allene wurden nach Caserio et al.<sup>2)</sup> bzw. Corey et al.<sup>3)</sup> dargestellt und besaßen Drehwerte von  $[\alpha]_{404}^{25} = -39.6^\circ$  (in Substanz) bzw.  $[\alpha]_{404}^{25} = +51.9^\circ$  (in Substanz). Die Racemisierung wurde jeweils über drei bis vier Halbwertszeiten bei Drucken von 1–2 Torr verfolgt. Dabei konnten weder mit Hilfe der NMR-Spektroskopie noch der Gaschromatographie Anzeichen für die Bildung von Dimeren oder anderen neuen Produkten beobachtet werden. Die Racemisierungsgeschwindigkeit ( $k_\alpha = \frac{1}{t} \ln a_0/a$ ) folgt streng einem Gesetz erster Ordnung (max. Fehler der  $k$ -Werte 0.35%) und zeigt keine Abhängigkeit vom Druck (vgl. Tab. 1 bzw. 2).

Tab. 1. Geschwindigkeitskonstanten ( $k_\alpha$ ) der Racemisierung von **1a**

Druck [Torr]	1.8	1.8	1.8	3.6	1.8	1.8	1.8
Temp. [°C]	259.2	269.3	279.3	279.3	289.1	299.2	309.1
$k \times 10^6$ [s <sup>-1</sup> ]	9.03	20.45	43.91	44.95	93.28	191.2	379.6

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten ( $k_\alpha$ ) der Racemisierung von **1b**

Druck [Torr]	1.1	0.5	2.2	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
Temp. [°C]	297.06	297.06	297.06	302.57	308.00	313.17	319.93	323.50
$k \times 10^6$ [s <sup>-1</sup> ]	50.6	51.4	51.2	75.6	110.8	158.0	251.4	317.8

Definiert man die Isomerisierungsgeschwindigkeit  $k_i = \frac{1}{2}k_\alpha$ , dann ergibt sich aus Tab. 1 für das 1,3-Dimethylallen (**1a**):

$$k_i = 4.08 \times 10^{13} \exp[-(46.17 \pm 0.05 \text{ kcal})/RT] \text{ s}^{-1}$$

$$\Delta H_{280^\circ\text{C}}^\ddagger = 45.07 \text{ kcal/mol}; \Delta S_{280^\circ\text{C}}^\ddagger = +0.54 \text{ cal/Grad} \times \text{mol}$$

bzw. aus Tab. 2 für das 1,3-Di-*tert*-butylallen (**1b**):

$$k_i = 2.46 \times 10^{13} \exp[-(46.91 \pm 0.1 \text{ kcal})/RT] \text{ s}^{-1}$$

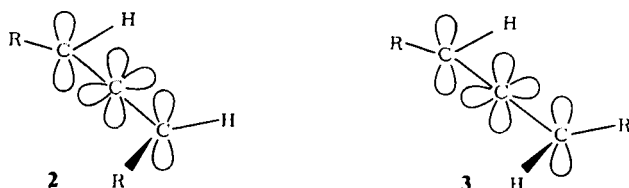
$$\Delta H_{308^\circ\text{C}}^\ddagger = 45.75 \text{ kcal/mol}; \Delta S_{308^\circ\text{C}}^\ddagger = -0.58 \text{ cal/Grad} \times \text{mol}$$

### Geometrie des Übergangszustands

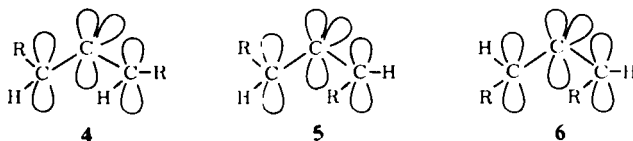
Bei allen Berechnungen der Rotationsbarriere des Allens wurde für den Übergangszustand ein „planares Allen“ mit  $D_{2h}$ -Symmetrie angenommen<sup>1)</sup>. Für die Racemisierung von **1** wären bei einer solchen Geometrie die beiden *cis-trans*-isomeren Übergangszustände **2** bzw. **3** zu diskutieren.

2) W. L. Waters, W. S. Linn und M. C. Caserio, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 6741 (1968).

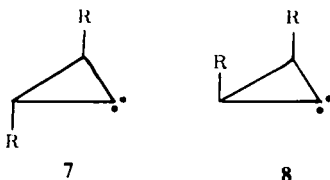
3) W. Th. Bordon und E. J. Corey, Tetrahedron Lett. **1969**, 313.



Im Hinblick auf die vermutlich nicht lineare Struktur der Vinyl-Radikale<sup>4)</sup> kann eine gewinkelte Struktur jedoch nicht ohne weiteres ausgeschlossen werden, wobei unter den drei möglichen Diastereomeren (4, 5, 6) aus sterischen Gründen 4 begünstigt sein sollte.



Als dritter Weg für die Racemisierung muß die intermediäre Bildung von Cyclopropylidenen diskutiert werden, die bei der Darstellung von Allenen aus 1,1-Dibromcyclopropanen als Zwischenstufe angenommen werden<sup>5)</sup>. Zwei Gründe sprechen jedoch gegen die Bildung von 7 bzw. 8 bei der Allen-Racemisierung: Einmal dürfte ihre Bildungsenergie um mindestens 14 kcal/mol über der der Allyl-Diradikale 2–6



liegen ( $E_{\pi\text{-Bindung}} + E_{\text{Allylresonanz}} - E_{\text{C-C-Cyclopropan}} = 65 + 13 - 64$ ). Zum anderen hatte Jones<sup>6)</sup> bei der Zersetzung von chiralen *N*-Cyclopropyl-*N*-nitrosocarbamaten für die Bildung der Allene aus Cyclopropylidenen einen stereospezifischen Verlauf nachgewiesen. Das aber würde bedeuten, daß die Racemisierung der Allene als Sequenz von Reaktionen erster Ordnung selbst nicht einer Kinetik erster Ordnung folgen dürfte<sup>7)</sup>. Das aber ist nicht der Fall.

### Resonanzenergie des Allyl-Radikals

Unbeschadet, ob bei der Racemisierung ein linearer (2, 3) oder ein gewinkelter Übergangszustand (4, 5, 6) durchlaufen wird, wird hier die Entkopplung der  $\pi$ -Elektronen durch Ausbildung eines resonanzstabilisierten Allyl-Radikals erleichtert. Durch Vergleich der Rotationsbarriere der Allene mit der isolierter Doppelbindungen sollte es daher möglich sein, die Resonanzenergie des Allyl-Radikals zu bestimmen.

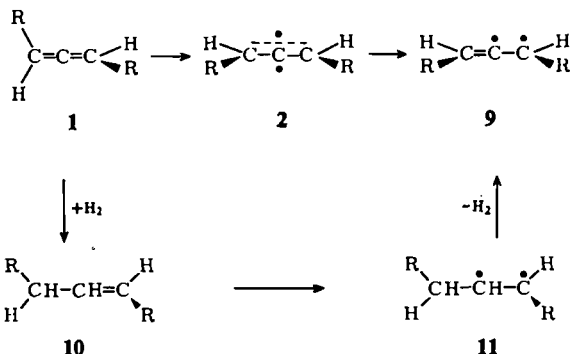
<sup>4)</sup> L. A. Singer, in *Selective Organic Transformations*, B. S. Thyagarajan (Herausgeber), Bd. 2, S. 239, Wiley-Interscience, New York 1972, und dort angegebene Literatur.

<sup>5)</sup> W. R. Moore und H. R. Ward, *J. Org. Chem.* **27**, 4179 (1962); L. Skattebøl, *Acta Chem. Scand.* **17**, 1683 (1963).

<sup>6)</sup> J. M. Walbrick, J. W. Wilson jr. und W. M. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 2895 (1968).

<sup>7)</sup> Vgl.: S. W. Benson, *The Foundations of Chemical Kinetics*, S. 38, McGraw-Hill, New York 1960.

Wie *Doering* und *Beasley*<sup>8)</sup> gezeigt haben, ist es zweckmäßig, einen solchen Vergleich mit Hilfe eines Kreisprozesses vorzunehmen.



Das hypothetische Diradikal **9** soll einmal ausgehend vom Übergangszustand der Allen-Racemisierung unter Aufwendung der Allylresonanzenergie (ARE) gebildet werden, zum anderen über das Olefin **10**, das nach Entkoppeln der  $\pi$ -Bindung dehydriert wird. Setzt man für **1**  $\rightarrow$  **2** die Aktivierungsenthalpie der Isomerisierung des 1,3-Dimethylallens (**1a**) ( $\Delta H^\ddagger = 45.07$  kcal/mol) und für **10**  $\rightarrow$  **11** die Aktivierungsenthalpie der geometrischen Isomerisierung des *trans*-Butens ( $\Delta H^\ddagger = 62.2$  kcal/mol<sup>9)</sup>) ein, dann ergibt sich die Allylresonanzenergie zu

$$\text{ARE} = +17.1 \text{ kcal/mol} + 2 E_{C'=C''} - E_{CC'} - E_{HC'} - E_{C'=C} + E_{CC^*} + E_{C^*C^*} + E_{HC^*} - E_{C'=C'^*} - E_{C^*C'^*}$$

wobei  $E_{HC}$ ,  $E_{CC}$  und  $E_{C=C}$  die Energie einer Einfach- bzw. Doppelbindung zwischen H und C bzw. C und C symbolisiert und mit C, C', C'' der Hybridisierungszustand des betreffenden Kohlenstoffs als  $sp^3$ ,  $sp^2$  und  $sp$  angedeutet wird und C' ein freies Kohlenstoff-Radikal bezeichnet.

Dieser Ausdruck läßt sich nur auswerten, wenn man die begründete Annahme macht, daß mit der Entkopplung der  $\pi$ -Elektronen die Bindungslängen mit Ausnahme der entkoppelten Bindung unverändert bleiben. Dann aber sollten auch die entsprechenden Bindungsenergien unverändert bleiben, und wir können setzen

$$\begin{aligned} E_{HC^*} &= E_{HC'} & E_{C^*C'^*} &= E_{C'C''} \\ E_{CC^*} &= E_{CC'} & E_{C'=C'^*} &= E_{C'=C'} \\ E_{C^*C^*} &= E_{C'C'} \end{aligned}$$

womit wir erhalten

$$\text{ARE} = +17.1 \text{ kcal/mol} + (E_{C'=C''} - E_{C'=C'}) - (E_{C'C''} - E_{C'C'})$$

Die Allylresonanzenergie ist also gegeben durch die Differenz der Rotationsbarrieren von 1,2-Dien und Olefin und einer Korrektur, die der unterschiedlichen Natur der verglichenen  $\pi$ -Bindung Rechnung trägt ( $sp=sp^2$  vs.  $sp^2=sp^2$ ). Setzt man

<sup>8)</sup> W. v. E. Doering und G. H. Beasley, *Tetrahedron* **29**, 2231 (1973).

<sup>9)</sup> R. B. Cundall und T. F. Palmer, *Trans. Faraday Soc.* **57**, 1936 (1961).

für die Bindungsenergien die aus den Bindungslängen nach *Dewar* und *Schmeising*<sup>10)</sup> errechneten Werte aus Tab. 3 ein, dann erhält man für die Allylresonanzenergie einen Wert von 14.0 kcal/mol.

Tab. 3. Nach *Dewar* und *Schmeising*<sup>10)</sup> aus Bindungslängen berechnete Bindungsenergien

Bindungstyp	C' = C''	C' = C'	C' - C''	C' - C'
Bindungslänge [Å]	1.308 <sup>a)</sup>	1.336 <sup>b)</sup>	1.446 <sup>c)</sup>	1.483 <sup>d)</sup>
Bindungsenergie [kcal/mol]	139.46	133.65	108.31	99.40

a) C=C-Bindungslänge im Allen<sup>11)</sup>.

b) C=C-Bindungslänge im Propen<sup>12)</sup>.

c) C-C-Bindungslänge im Vinylacetylen<sup>13)</sup>.

d) C-C-Bindungslänge im 1,3-Butadien<sup>14)</sup>.

Dieser Wert ist um 1–2 kcal/mol größer als der von *Doering* und *Beasley*<sup>8)</sup> aus der geometrischen Isomerisierung des 1,3,5-Hexatriens abgeleitete Wert (12.2 bzw. 13.1 kcal/mol). Wenngleich diese Differenz sicher in der Fehlerbreite der benutzten Methode liegt, die wir auf  $\pm 2$  kcal/mol abschätzen, könnte der gefundene größere Wert Ausdruck der in **2** gegenüber einem normalen Allyl-Radikal verkürzten Bindungsabstände ( $sp^2-sp-sp^2$  vs.  $sp^2-sp^2-sp^2$ ) und damit besserer Überlappung der  $\pi$ -Orbitale sein. Für einen Vergleich mit anderen in der Literatur veröffentlichten Werten der Allylresonanzenergie und die generelle Problematik ihrer Ermittlung sei auf die Analyse von *Doering*<sup>8)</sup> verwiesen.

Herrn Professor Dr. *W. Th. Bordon*, Cambridge, danken wir für die Überlassung von Vorstufen zur Darstellung von **1b**, dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung durch Sachmittel.

<sup>10)</sup> *M. J. S. Dewar* und *H. N. Schmeising*, *Tetrahedron* **5**, 166 (1959).

<sup>11)</sup> *A. G. Maki* und *R. A. Toth*, *J. Mol. Spectrosc.* **17**, 136 (1965).

<sup>12)</sup> *D. R. Lidi jr.* und *D. Christensen*, *J. Chem. Phys.* **35**, 1374 (1971).

<sup>13)</sup> Vgl. *C. C. Costain* und *B. P. Stoicheff*, *J. Chem. Phys.* **30**, 777 (1959).

<sup>14)</sup> *A. Almennig*, *O. Basiansen* und *M. Traettberg*, *Acta Chem. Scand.* **12**, 1221 (1958).