

## Rotationsbarriere der geometrischen Isomerisierung von *cis*- und *trans*-1,4-Dimethylbutatrien

Wolfgang R. Roth\* und Hans-Dieter Exner

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

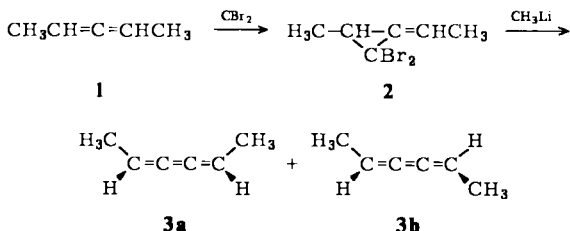
Eingegangen am 25. Juli 1975

Die Synthese von *cis*- (**3a**) und *trans*-1,4-Dimethylbutatrien (**3b**) wird beschrieben. Für die wechselseitige Umlagerung der geometrischen Isomeren wurden Aktivierungsparameter von  $E_a = 31.8 \pm 0.3$  kcal/mol und  $A = 1.1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$  ( $\Delta H_{125^\circ\text{C}}^\ddagger = 31.0$  kcal/mol;  $\Delta S_{125^\circ\text{C}}^\ddagger = -1.5$  cal/Grad  $\times$  mol) bestimmt. Im Bereich von 100–150°C ist die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion  $K = 1$ .

### Rotational Barrier for the Geometrical Isomerization of *cis*- and *trans*-1,4-Dimethylbutatriene

The synthesis of *cis*- (**3a**) and *trans*-1,4-dimethylbutatriene (**3b**) is described. The activation parameters for the mutual interconversion of the geometrical isomers have been determined:  $E_a = 31.8 \pm 0.3$  kcal/mol;  $A = 1.1 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$  ( $\Delta H_{125^\circ\text{C}}^\ddagger = 31.0$  kcal/mol;  $\Delta S_{125^\circ\text{C}}^\ddagger = -1.5$  cal/grad  $\times$  mol). The equilibrium constant was found to be  $K = 1$  in the temperature range 100–150°C.

Rotationsbarrieren von Doppelbindungen sind wiederholt Gegenstand quantenmechanischer Berechnungen gewesen. Für das Butatrien haben Radom und Pople<sup>1)</sup> aufgrund von *ab initio* SCF-Rechnungen eine Aktivierungsschwelle von 73.9 kcal/mol angegeben, während Mindo/3-Rechnungen von Bingham, Dewar und Lo<sup>2)</sup> einen Wert von 37.7 kcal/mol ergaben. Diesen Rechnungen steht ein Hinweis von Kuhn<sup>3)</sup> gegenüber, demzufolge die Rotationsbarriere im 1,4-Di-*tert*-butyl-1,4-diphenylbutatrien 30 kcal/mol betragen soll. Im Hinblick auf die Substituenten ist diese Angabe für die Beurteilung der Rechnungen nur begrenzt geeignet. Wir haben für das bis jetzt unbekannte *cis*- (**3a**) und *trans*-1,4-Dimethylbutatrien (**3b**) die Aktivierungsparameter der wechselseitigen Isomerisierung bestimmt, die einmal im Hinblick auf die berechneten Werte von Interesse sind und zum anderen eine Abschätzung der Stabilisierungsenergie des Propargyl-Radikals erlauben, für das in der Literatur sehr unterschiedliche Werte angegeben werden<sup>4)</sup>.



<sup>1)</sup> L. Radom und J. A. Pople, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 4786 (1970).

<sup>2)</sup> R. C. Bingham, M. J. S. Dewar und D. H. Lo, J. Amer. Chem. Soc. **97**, 1294 (1975).

<sup>3)</sup> R. Kuhn, B. Schulz und J. C. Jochims, Angew. Chem. **78**, 449 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 420 (1966).

<sup>4)</sup> R. Walsh, Trans. Faraday Soc. **67**, 2085 (1971), und dort angegebene Lit.

**Synthese:** Die Darstellung der 1,4-Dimethylbutatriene (**3a**, **3b**) erfolgte ausgehend vom 1,3-Dimethylallen (**1**) durch Cyclopropanierung mit Dibromcarben und Behandlung des Adduktes **2** mit Methyllithium.

Die Isolierung der reinen Isomeren war durch wiederholte präparative Gaschromatographie möglich.

Während die NMR-Spektren von **3a** und **3b** praktisch übereinstimmen, unterscheiden sich die IR-Spektren in charakteristischer Weise. Bei ähnlichem Habitus beider Spektren ist **3a** durch eine zusätzliche, intensive Bande bei  $680\text{ cm}^{-1}$  und **3b** durch eine entsprechende Bande bei  $820\text{ cm}^{-1}$  ausgezeichnet, womit in Analogie zu den *cis*- und *trans*-substituierten Doppelbindungen eine Zuordnung als *cis*- (**3a**) bzw. *trans*-Verbindung (**3b**) nahegelegt wird.

In Übereinstimmung mit dieser Zuordnung besitzt das als *trans*-Verbindung angesprochene Isomere **3b** die längere gaschromatographische Retentionszeit (Si-Säule)<sup>5)</sup> sowie vor allem die kleinere Dielektrizitätskonstante und damit, bei der begründeten Annahme vergleichbarer Atom- und Elektronenpolarisation beider Isomeren, das kleinere Dipolmoment<sup>6)</sup>.

**Kinetik:** Die Geschwindigkeit der Isomerisierung  $3a \rightleftharpoons 3b$  wurde in einem Luftthermostaten mit einer Temperaturkonstanz besser  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  gemessen, dessen Reaktionsgefäß aus einem 20-Liter-Pyrex-Kolben bestand. Die Analyse erfolgte gaschromatographisch an einer 50-m-Kapillarsäule (DC 550,  $25^\circ\text{C}$ ), die eine quantitative Trennung der Isomeren erlaubte. Die Isomerisierung wurde bei einem Druck von ca. 2 Torr durchgeführt, der sich im Verhältnis 95 : 5 aus den Partialdrücken des zugesetzten Pentans und der Dimethylbutatriene zusammensetzte. Die Geschwindigkeit der Umlagerung war vom Partialdruck des Butatriens sowie oberhalb von 1 Torr vom Gesamtdruck unabhängig (vgl. Tab. 1). Die Gleichgewichtskonstante für die wechselseitige Umlagerung der Isomeren  $3a \rightleftharpoons 3b$  ist im Temperaturbereich von  $100\text{--}150^\circ\text{C}$  exakt 1, und die Einstellung des Gleichgewichtes folgt einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Der mittlere Fehler der in Tab. 2 wiedergegebenen Geschwindigkeitskonstanten, die sich jeweils auf 6 bis 16 Messungen stützen, beträgt 3.7%.

Tab. 1. Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der Isomerisierung  $3a \rightleftharpoons 3b$  bei  $137.12^\circ\text{C}$

Druck [Torr]	0.2	0.4	1	2	4
$k \times 10^5 [\text{s}^{-1}]$	5.22	6.73	8.09	8.16	8.03

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten der Isomerisierung  $3a \rightleftharpoons 3b$

Temp. [ $^\circ\text{C}$ ]	103.93	122.43	128.88	137.12	146.18	152.93
$k \times 10^5 [\text{s}^{-1}]$	0.280	1.83	3.57	8.16	18.2	36.4

<sup>5)</sup> T. Yoshida, R. M. Williams und E. Negishi, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 3688 (1974).

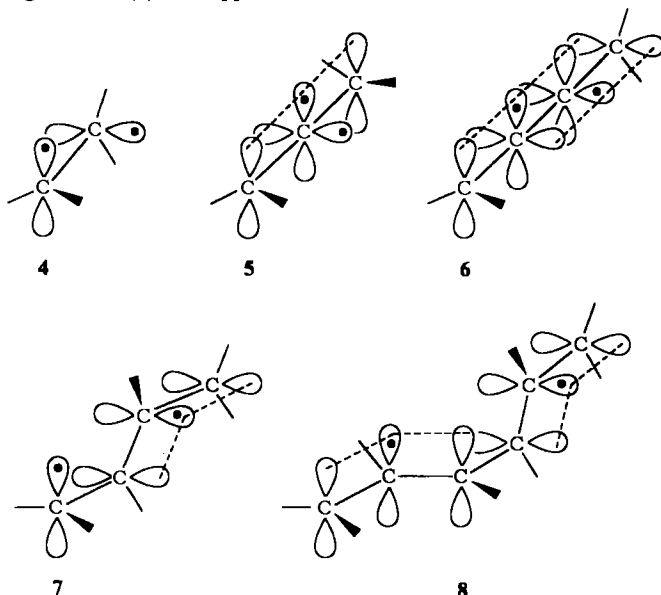
<sup>6)</sup> O. Fuchs und F. Würstlin in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 3/2, S. 355, Thieme, Stuttgart 1955.

Die Temperaturabhängigkeit der in Tab. 2 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten läßt sich befriedigend durch die Arrhenius-Gleichung

$$k = 1.1 \times 10^{13} \exp[-(31.8 \pm 0.3 \text{ kcal})RT] \text{ s}^{-1}$$

beschreiben. Damit erhält man für  $\Delta H_{125^\circ\text{C}}^\ddagger = 31.0 \text{ kcal/mol}$  und  $\Delta S_{125^\circ\text{C}}^\ddagger = -1.5 \text{ cal/Grad} \times \text{mol}$ .

*Diskussion:* Mit 31.0 kcal/mol ist die Rotationsbarriere ( $\Delta H^\ddagger$ ) des Dimethylbutatriens gegenüber dem *trans*-Buten um 31.2 kcal/mol<sup>7)</sup> und gegenüber dem 1,3-Dimethylallen um 14.1 kcal/mol<sup>8)</sup> erniedrigt. In erster Linie dürfte hierfür die Resonanzstabilisierung der im Übergangszustand (6) entkoppelten  $\pi$ -Elektronen verantwortlich sein.



Geht man davon aus, daß die Übergangszustände jeweils durch einen um 90° verdrehten Singulett-Zustand beschrieben werden<sup>9)</sup>, dann resultiert für den Übergangszustand des Allens (5) eine einfache und für den des Butatriens (6) eine zweifache Stabilisierung durch Allylresonanz. Dieser Beitrag reicht allein jedoch nicht aus, um die beobachtete Erniedrigung der Aktivierungsschwelle zu erklären, wie ein Vergleich mit der geometrischen Isomerisierung des *trans*-1,3-Pentadiens bzw. des *trans*-1,3,5-Hexatriens zeigt, für die Rotationsbarrieren ( $\Delta H^\ddagger$ ) von 51.6 kcal/mol<sup>10)</sup> bzw. von 42.2 kcal/mol<sup>11)</sup> ermittelt wurden. Auch hier besteht die Möglichkeit der Stabilisierung des Übergangszustandes durch einfache (7) bzw. zweifache Allylresonanz (8).

<sup>7)</sup> R. B. Cundall und T. F. Palmer, *Trans. Faraday Soc.* **57**, 1936 (1961).

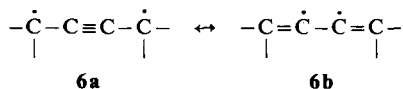
<sup>8)</sup> W. R. Roth, G. Ruf und Ph. W. Ford, *Chem. Ber.* **107**, 48 (1974).

<sup>9)</sup> R. B. Cundall, in *Progress in Reaction Kinetics*, Bd. 2, S. 165, Pergamon Press, Oxford 1964, und dort angegebene Lit.

<sup>10)</sup> H. M. Frey, A. M. Lamont und R. Walsh, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 1585.

<sup>11)</sup> <sup>11a)</sup> W. v. E. Doering und G. H. Beasley, *Tetrahedron* **29**, 2231 (1973); der zitierte Wert wurde aus den angegebenen *k*-Werten errechnet. — <sup>11b)</sup> S. W. Orchard und B. A. Thrush, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 14.

Die zusätzliche Stabilisierung des Übergangszustandes der Butatrien-Isomerisierung wird durch den Vergleich der Resonanzstrukturen **6a** und **6b** deutlich.



Im Übergangszustand der Butatrien-Isomerisierung besitzt die Bindung zwischen den mittleren Kohlenstoffen, die vormalig durch eine Doppelbindung verknüpft waren, weitgehend den Charakter einer Dreifachbindung. Die „Allenkohlenstoffe“ sind zu „Acetylenkohlenstoffen“ geworden. Der damit verbundene Energiegewinn ergibt sich durch den Vergleich der entsprechenden Bindungsinkremente zu 6.65 kcal/mol (34.20 – 27.55 kcal/mol)<sup>12)</sup>. Die Rotationsbarriere des Butatriens sollte daher gegenüber der des 1,3,5-Hexatriens um  $2 \times 6.65 = 13.3$  kcal/mol erniedrigt sein, und man sollte für das Butatrien eine Energieschwelle von  $42.2 - 13.3 = 28.9$  kcal/mol erwarten. Der Unterschied gegenüber dem gefundenen Wert von 31.0 kcal/mol impliziert, daß die Stabilisierungsenergie<sup>13)</sup> des Propargyl-Radikals ca. 1 kcal/mol kleiner als die des Allyl-Radikals ist.

In der Literatur werden für die Stabilisierungsenergie des Propargyl-Radikals Werte von 15.3<sup>14)</sup>, 9.6<sup>15)</sup>, 6<sup>16)</sup>, 4.1<sup>4)</sup> und 8.3 kcal/mol<sup>17)</sup> angegeben, denen ein Wert von ca. 10 kcal/mol<sup>12)</sup> für das Allyl-Radikal gegenübersteht.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung durch Sachmittel.

## Experimenteller Teil

2,3,4-Hexatrien (**3**): Zu der auf  $-40^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 3.40 g (14.18 mmol) 3-Äthyliden-1,1-dibrom-2-methylcyclopropan (**2**)<sup>18)</sup> in 10 ml Äther wurden im Verlauf von 45 min unter Rühren 11.4 ml einer 1.2 M äther. Methyl lithium-Lösung getropft. Anschließend wurde 1 h bei  $-30^\circ\text{C}$  gerührt und dann die flüchtigen Produkte umkondensiert. Hierzu wurden Reaktionsgefäß und Vorlage auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt, die Apparatur auf 1 Torr evakuiert und der Reaktionskolben bei geschlossener Apparatur langsam auf  $0^\circ\text{C}$  erwärmt. Die Aufarbeitung der Vorlage erfolgte durch PGC (4-m-Säule mit 10% Methylsilicongummi JXR,  $55^\circ\text{C}$ , 60 ml He/min), die neben dem Lösungsmittel nur **3a** (Ret.-Zeit 22 min) und **3b** (Ret.-Zeit 23.5 min) im Verhältnis 40:60 zeigte. Ausb. des Isomerengemisches 0.23 g (20%), das durch zweimalige PGC in die nahezu reinen Isomeren zerlegt werden kann. Unter Argon sind die Produkte bei  $-78^\circ\text{C}$  in kristalliner Form oder in verdünnten Pentanlösungen über mehrere Wochen haltbar. In flüssigem Zustand sind die Triene höchst polymerisationsempfindlich. – MS (Isomerengemisch) (70 eV):  $m/e = 80$  (100%,  $\text{M}^+$ ), 79 (57), 77 (50), 65 (17), 53 (14), 52 (16), 51 (28), 50 (20), 41 (26), 39 (47). – Mol.-Masse (Isomerengemisch)  $\text{C}_6\text{H}_8$  Ber. 80.0626 Gef. 80.0625.

<sup>12)</sup> S. W. Benson, Thermochemical Kinetics, S. 178, J. Wiley and Sons, New York 1968.

<sup>13)</sup> Bezüglich der Definition und Abgrenzung gegenüber der Resonanzenergie s. Lit.<sup>11a)</sup>.

<sup>14)</sup> J. Collin und F. P. Lossing, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 5848 (1957).

<sup>15)</sup> Wing Tsang, Int. J. Chem. Kinet. **2**, 23 (1970).

<sup>16)</sup> M. M. Martin und E. B. Sanders, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 3777 (1967); P. S. Engel, A. I. Dalton und L. Shen, J. Org. Chem. **39**, 384 (1974).

<sup>17)</sup> D. K. Sen Sharma und J. L. Franklin, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 6562 (1973).

<sup>18)</sup> W. Rahman und H. G. Kuivila, J. Org. Chem. **31**, 772 (1966).

*cis* (**3a**): IR (CCl<sub>4</sub>): 3000, 2980, 2940, 2915, 2880, 2855, 1834, 1440, 1370, 1255, 930, 680 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.40 ppm (q, 2H), 1.86 (d, *J* = 5.9 Hz, 6H).

*trans* (**3b**): IR (CCl<sub>4</sub>): 3017, 2980, 2939, 2913, 2875, 2855, 2720, 1835, 1638, 1440, 1370, 1259, 1085, 930, 820, 523 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 5.40 ppm (q, 2H), 1.84 (d, *J* = 5.9 Hz, 6H).

*Dielektrizitätskonstanten*: Die Messungen erfolgten mit einem Gerät der Firma Wiss. Techn. Werkstätten, Weilheim, Modell DM 01, und einer Meßzelle des Typs MFL 1. Im Hinblick auf die große Polymerisationsneigung der Substrate sowie die benötigten Substanzmengen wurden die Messungen mit 7.2 proz. CCl<sub>4</sub>-Lösungen von Isomerenmischungen durchgeführt. Für die Meßlösung A, mit einem gaschromatographisch ermittelten Isomerenverhältnis **3a** : **3b** von 7 : 3, wurde bei 28 °C ein DK von ε = 2.252 ermittelt, während Meßlösung B mit einem Isomerenverhältnis **3a** : **3b** von 1 : 9 bei der gleichen Temperatur ein DK von ε = 2.236 zeigte. Wie durch Vergleichsmessungen mit 5- sowie 10 proz. CCl<sub>4</sub>-Lösungen von Benzol-Toluol-Gemischen sichergestellt wurde, beträgt der maximale Fehler ε = ±0.002. Da die Butatrienkonzentration in der Lösung A und B genau gleich war, ergibt sich aus den für die Lösungen ermittelten DK-Werten unmittelbar die größere Dielektrizitätskonstante für **3a** gegenüber **3b**. Auf eine Bestimmung der Absolutwerte wurde im Hinblick auf die benötigten Substanzmengen verzichtet.

[345/75]