

Thermolyse des 1,2,6,7-Octatetraens

Wolfgang R. Roth*, Bernhard P. Scholz, Rolf Breuckmann,
Klaus Jelich und Hans-Werner Lennartz

Abteilung für Chemie der Universität Bochum,
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

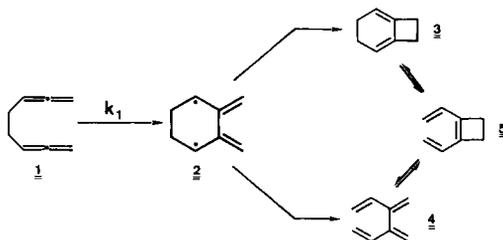
Eingegangen am 9. Oktober 1981

Das Energieprofil für die Umlagerung von **1** in **3** und **4** und deren über **5** erfolgende wechselseitige Äquilibrierung wird mit Hilfe kinetischer Methoden und durch Bestimmung der Hydrierwärme der einzelnen Produkte etabliert. Es wird durch Abfangversuche gezeigt, daß die Cope-Umlagerung **1** → **4** über konkurrierende konzertierte und nichtkonzertierte Reaktionswege erfolgt.

Thermolysis of 1,2,6,7-Octatetraene

The energy profile for the rearrangement of **1** to **3** and **4** and their interconversion by way of **5** is established making use of kinetic methods and by the determination of the heat of hydrogenation of the individual products. For the Cope rearrangement **1** → **4** the competition of concerted and non concerted reaction paths is demonstrated by trapping experiments.

Das 1,2,6,7-Octatetraen (**1**) lagert sich in der Gasphase bei Temperaturen $>100^\circ\text{C}$ quantitativ in ein Gemisch aus Bicyclo[4.2.0]octa-1,5-dien (**3**) und Divinylbutadien (**4**) um¹⁾. Aufgrund der Produkte war diese Reaktion über das intermediäre Diradikal **2** formuliert worden, obwohl das Verhältnis der Reaktionsprodukte verschieden war von dem, das ausgehend von anderen Vorstufen des Diradikals **2** gefunden worden war. Diese Diskrepanz war als Folge einer sekundären wechselseitigen Umlagerung von **3** und **4** interpretiert worden, hervorgerufen durch die hohe Überschußenergie, mit der diese Produkte gebildet werden und die bei den unter den Reaktionsbedingungen herrschenden niedrigen Drucken nicht hinreichend schnell abgeführt wird. Zweifel an dieser Deutung brachten die in Lösung ausgeführten Thermolysen, bei denen nach wie vor das erwartete Verhältnis für $[\mathbf{3}]/[\mathbf{4}]$ nicht beobachtet wurde und die den Anlaß gaben, die Thermolyse von **1** genauer zu untersuchen.



1. Kinetik der Umlagerung von **1**

Die Kinetik der Umlagerung von **1** wurde in der Gasphase zwischen 97 und 182°C verfolgt. Die Reaktion folgt hier streng dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung.

Die in Tab. 1 aufgelisteten Geschwindigkeitskonstanten zeigen eine Temperaturabhängigkeit, die gut durch die Arrhenius-Gleichung (1) beschrieben wird, wobei die

$$k_1 = (6.1 \pm 0.8) \times 10^9 \exp[-(24.6 \pm 0.1) \text{ kcal}/RT] \text{ s}^{-1} \quad \text{Gl. (1)}$$

Fehlerangaben sich auf eine Vertrauensgrenze von 95% beziehen. Die aus Gl. (1) abgeleiteten Aktivierungsparameter ergeben sich zu:

$$\Delta H_1^\ddagger (140^\circ\text{C}) = 23.7 \text{ kcal/mol}; \quad \Delta S_1^\ddagger (140^\circ\text{C}) = -16.4 \text{ cal/K} \times \text{mol}$$

Tab. 1. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_1

T °C	96.39	108.61	117.29	126.96	139.37	150.05	160.65	171.07	181.78
$k_1 \times 10^5$ [s ⁻¹]	1.831	5.335	11.06	23.83	61.13	128.7	262.7	507.6	962.9

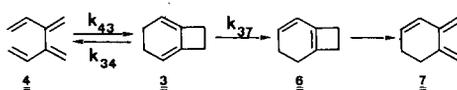
Die bei der Umlagerung von **1** gebildeten Produkte **3**, **4** und **5** entstehen, wie Tab. 2 zeigt, in einem vom Druck unabhängigen Verhältnis, wobei oberhalb von 300 Torr kein Divinylcyclobuten (**5**) mehr auftritt und das Verhältnis von **[3]/[4]** jetzt einen oberen Grenzwert erreicht hat. Dieser Wert ist deutlich verschieden von dem Produktverhältnis 71:29 für **3:4**, das bei der Thermolyse des 2,3-Dimethylenbicyclo-[2.2.0]hexans (**13**) beobachtet wurde²⁾. Diese Beobachtung hat uns veranlaßt, die Thermolyse der Umlagerungsprodukte **3** und **4** genauer zu untersuchen.

Tab. 2. Druckabhängigkeit des Produktverhältnisses bei der Thermolyse von **1** bei 127°C

Druck (Torr)	3 (%)	5 (%)	4 (%)
584.9	54.93	—	45.07
466.0	54.79	—	45.21
321.3	54.50	—	45.50
154.4	53.71	0.10	46.19
148.8	53.67	0.11	46.22
56.4	52.29	0.42	47.29
36.4	51.80	0.66	47.54
27.3	51.06	0.86	48.08
22.1	50.73	1.07	48.20
22.0	50.61	1.13	48.26
17.90	50.21	1.34	48.45
14.85	49.80	1.57	48.63
10.90	48.75	2.18	49.07
5.35	45.54	4.04	50.42

2. Gleichgewicht **3** \rightleftharpoons **4**

Bei Temperaturen $>200^\circ\text{C}$ lagern sich **3** und **4** wechselseitig ineinander um; daneben erfolgt die irreversible Bildung der Verbindung **7**, die aufgrund ihrer spektroskopischen Eigenschaften (s. exp. Teil) als 3,4-Dimethylen-1-cyclohexen identifiziert wurde. Es ist naheliegend, die Entstehung dieses Produktes über eine schnelle electrocyclische Ring-



öffnung des nicht beobachteten Intermediärproduktes **6** zu formulieren, das seinerseits durch eine 1,5-Wasserstoffverschiebung aus **3** entstehen könnte.

Zur Bestimmung der thermodynamischen Parameter des Systems wurde die Kinetik der Thermolyse von **3** bei fünf Temperaturen zwischen 213 und 245 °C verfolgt. Zur Auswertung der Messungen wurden die nach obigem Schema berechneten Konzentrations-Zeit-Kurven an die experimentellen Werte angepaßt, unter Optimierung mit Hilfe eines Simplex-Verfahrens³⁾. Im Hinblick auf die Lage des Gleichgewichtes **3** ⇌ **4** ist dabei aber nur die Bestimmung von k_{34} mit hinreichender Genauigkeit möglich. Die so ermittelten Werte sind in Tab. 3 aufgelistet. Ihre Temperaturabhängigkeit läßt sich durch die Arrhenius-Gleichung (2) beschreiben, wobei die Fehlerangaben sich auf eine Vertrauensgrenze von 95% beziehen.

$$k_{34} = (2.4 \pm 1.3) \times 10^{14} \exp[-((41.9 \pm 0.5) \text{ kcal})/RT] \text{ s}^{-1} \quad \text{Gl. (2)}$$

Hieraus ergeben sich die Aktivierungsparameter zu:

$$\Delta H_{34}^{\ddagger} (250^\circ\text{C}) = 40.9 \text{ kcal/mol}; \quad \Delta S_{34}^{\ddagger} (250^\circ\text{C}) = 4.2 \text{ cal/K} \times \text{mol}$$

Die Bestimmung von k_{37} erfolgte aus der bei sechs Temperaturen zwischen 220 und 276 °C gemessenen Bildungsfunktion erster Ordnung von **7** sowie dem bei diesen Temperaturen sich jeweils einstellenden Verhältnis der Gleichgewichtskonzentrationen von **3** und **4** (s. Tab. 4).

Mit diesen Werten und den mit Gl. (2) berechneten Werten für k_{34} wurden dann die in Tab. 4 angegebenen Geschwindigkeitskonstanten für k_{43} abgeleitet, deren Temperaturabhängigkeit befriedigend durch die Arrhenius-Gleichung (3) beschrieben wird.

$$k_{43} = (2.4 \pm 1.0) \times 10^{10} \exp[-((33.7 \pm 0.4) \text{ kcal})/RT] \text{ s}^{-1} \quad \text{Gl. (3)}$$

Die hieraus resultierenden Aktivierungsparameter ergeben sich zu:

$$\Delta H_{43}^{\ddagger} (250^\circ\text{C}) = 32.7 \text{ kcal/mol}; \quad \Delta S_{43}^{\ddagger} (250^\circ\text{C}) = -14.1 \text{ cal/K} \times \text{mol}$$

Tab. 3. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_{34}

T °C	213.28	222.53	231.08	237.98	245.35
$k_{34} \times 10^5$ [s ⁻¹]	3.65	8.10	16.8	29.1	53.5

Tab. 4. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_{37} und k_{43}

T °C	221.76	231.20	240.25	248.18	257.32	276.40
$k_{37} \times 10^5$ [s ⁻¹]	0.652	1.48	2.76	4.96	9.35	35.9
[4]/[3]	2.73	3.14	3.65	3.92	4.48	5.85
$k_{43} \times 10^5$ [s ⁻¹]	3.21	6.00	10.7	18.3	31.9	95.7

3. Kinetik der Umlagerung von **5**

Wie oben erwähnt, wurde aufgrund der Druckabhängigkeit der Thermolyseprodukte von **1** bei der wechselseitigen Umlagerung von **3** und **4** die intermediäre Bildung des Dinylcyclobutens **5** postuliert. Das aber bedeutet, daß die Kinetik des Systems **3** ⇌ **4** nur

dann genau berechnet werden kann, wenn die Aktivierungsparameter für die Thermolyse von **5** bekannt sind.

Bei Temperaturen $>150^\circ\text{C}$ lagert sich **5** in der Gasphase quantitativ in ein Gemisch aus **3** und **4** um. Die Reaktion folgt streng dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung und läßt sich aufgrund des vom Umsatz unabhängigen Produktverhältnisses als ein System konkurrierender Prozesse behandeln. Die bei sechs Temperaturen zwischen 150 und 200°C ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 5 zusammengestellt. Ihre Temperaturabhängigkeit wird befriedigend durch die Arrhenius-Gleichungen (4) und (5) beschrieben, wobei die Fehlerangaben sich jeweils auf eine Vertrauensgrenze von 95% beziehen.

$$k_{53} = (3.0 \pm 0.8) \times 10^{11} \exp[-((29.7 \pm 0.2) \text{ kcal})/RT] \text{ s}^{-1} \quad \text{Gl. (4)}$$

$$k_{54} = (4.8 \pm 0.7) \times 10^{13} \exp[-((35.7 \pm 0.1) \text{ kcal})/RT] \text{ s}^{-1} \quad \text{Gl. (5)}$$

Die hieraus resultierenden Aktivierungsparameter ergeben sich zu:

$$\Delta H_{53}^\ddagger (180^\circ\text{C}) = 28.8 \text{ kcal/mol}; \quad \Delta S_{53}^\ddagger (180^\circ\text{C}) = -8.8 \text{ cal/K} \times \text{mol}$$

$$\Delta H_{54}^\ddagger (180^\circ\text{C}) = 34.8 \text{ kcal/mol}; \quad \Delta S_{54}^\ddagger (180^\circ\text{C}) = 1.2 \text{ cal/K} \times \text{mol}$$

Tab. 5. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_{53} und k_{54}

T °C	150.54	163.62	175.81	182.97	195.48	205.91
$k_{53} \times 10^4$ [s^{-1}]	1.44	4.18	10.5	17.4	42.3	85.6
$k_{54} \times 10^5$ [s^{-1}]	1.93	6.84	20.7	38.8	112	257

4. Kinetik der Umlagerung von **3** und **4**

Unter der Annahme, daß die Umlagerung $\mathbf{3} \rightleftharpoons \mathbf{4}$ ausschließlich über das Divinylcyclobuten **5** erfolgt, erhält man mit einem „steady state“-Ansatz für **5** die Beziehungen (6a) und (6b).

$$k_{34} = \frac{k_{35} \times k_{54}}{k_{53} + k_{54}} \quad \text{Gl. (6a)}$$

$$k_{43} = \frac{k_{45} \times k_{53}}{k_{53} + k_{54}} \quad \text{Gl. (6b)}$$

Hieraus ergeben sich für die Geschwindigkeitskonstanten k_{35} und k_{45} mit den aus Gl. (2), (3), (4) und (5) abgeleiteten Geschwindigkeitskonstanten die in Tab. 6 aufgeführten Werte, deren Temperaturabhängigkeit durch die Arrhenius-Gleichungen (7) und (8) beschrieben wird, wobei die Fehlerangaben sich wieder auf eine Vertrauensgrenze von 95% beziehen.

$$k_{35} = (1.6 \pm 0.3) \times 10^{13} \exp[-((38.0 \pm 0.1) \text{ kcal})/RT] \text{ s}^{-1} \quad \text{Gl. (7)}$$

$$k_{45} = (2.5 \pm 1.3) \times 10^{11} \exp[-((35.7 \pm 0.5) \text{ kcal})/RT] \text{ s}^{-1} \quad \text{Gl. (8)}$$

Hieraus ergeben sich die Aktivierungsparameter zu:

$$\Delta H_{35}^{\ddagger} (200^{\circ}\text{C}) = 37.1 \text{ kcal/mol}; \quad \Delta S_{35}^{\ddagger} (200^{\circ}\text{C}) = -1.0 \text{ cal/K} \times \text{mol}$$

$$\Delta H_{45}^{\ddagger} (200^{\circ}\text{C}) = 34.8 \text{ kcal/mol}; \quad \Delta S_{45}^{\ddagger} (200^{\circ}\text{C}) = -9.7 \text{ cal/K} \times \text{mol}$$

Tab. 6. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_{35} und k_{45}

$T^{\circ}\text{C}$	221.76	231.20	240.25	248.18	257.32	276.40
$k_{35} \times 10^4 [\text{s}^{-1}]$	2.85	5.82	11.3	19.9	37.5	132
$k_{45} \times 10^5 [\text{s}^{-1}]$	4.40	8.48	15.6	27.5	49.5	160

5. Energieprofil der Umlagerung 1 \rightarrow 3 + 4

Die Hyperfläche für die wechselseitige Umlagerung von **3** und **4** ist durch die Aktivierungsparameter der Gl. (4), (5), (7) und (8) festgelegt (s. Abb. 1). Zur Absicherung dieser Werte und zur Kalibrierung der sich ergebenden Potentialfläche haben wir die Hydrierwärmern der bei der Thermolyse von **1** gebildeten Substanzen bestimmt. Das benutzte Kalorimeter, die Meßmethode sowie ihre Genauigkeit sind in Lit.⁸⁾ beschrieben, die Ergebnisse in Tab. 11 zusammengestellt.

Mit Hilfe der ermittelten Hydrierwärmern können die Bildungsenthalpien von **3** und **4** unmittelbar von den bekannten Bildungsenthalpien der Hydrierprodukte **8** und **9** abgeleitet werden (s. Tab. 7). Die Angaben für die Gasphase ($\Delta H_f^{\circ}(\text{g})$) basieren auf der Annahme, daß die in Lösung und in der Gasphase bestimmten Hydrierwärmern sich nicht unterscheiden, was innerhalb der Meßgenauigkeit zutreffen dürfte⁹⁾.

Tab. 7. Bildungsenthalpien von **3**, **4**, **5**, **1** und **13**

	3	8	4	9	5	10
$-\Delta H$ [kcal/mol]	59.5		112.7		81.4	
$\Delta H_f^{\circ}(\text{l})$ [kcal/mol]	43.3	-16.24 ^{a)}	52.5	-60.19 ^{a,b)}		
$\Delta H_f^{\circ}(\text{g})$ [kcal/mol]	53.1	-6.39 ^{a)}	61.8	-50.87 ^{a,b)}	62.5	-17.8 ^{c)}
	11	1	12	13	14	15
$-\Delta H$ [kcal/mol]		138.0		116.8		
$\Delta H_f^{\circ}(\text{l})$ [kcal/mol]			-59.8 ^{a)}	65.9	-50.6 ^{a)}	-52.2 ^{a)}
$\Delta H_f^{\circ}(\text{g})$ [kcal/mol]	-19.9 ^{c)}	88.1	-49.9 ^{a)}	75.4	-41.1 ^{a)}	-43.0 ^{a)}

a) Lit.¹⁰⁾. - b) Nicht spezifiziert bezüglich *meso*- und *rac*-Form. - c) Ber. nach Lit.¹¹⁾.

Der aus Tab. 7 sich ergebende Unterschied in der Bildungsenthalpie von **3** und **4** von 8.7 kcal/mol stimmt befriedigend mit dem aus den Gl. (2) und (3) der kinetischen Messungen abgeleiteten Wert von 8.2 kcal/mol überein, wobei die Differenz von 0.5 kcal/mol den akkumulierten Fehler aller Einzelmessungen beschreibt.

Ein kritischer Test auf die kinetischen Daten der Gl. (4), (5), (7) und (8) ist die Bildungsenthalpie des Intermediärproduktes **5**, das über seine Hydrierwärme mit der Bildungsenthalpie des *cis*- (**10**) und *trans*-1,2-Diethylcyclobutans (**11**) verbunden ist. Wengleich experimentelle Werte hierfür nicht bekannt sind, lassen diese sich durch Kraftfeldrechnungen¹¹⁾ zuverlässig abschätzen. Unter Berücksichtigung, daß die Hy-

drierwärmebestimmung von **5** ein 46.8:53.2-Gemisch von **10** und **11** liefert, ergibt sich für das Divinylcyclobuten (**5**) eine Bildungsenthalpie von $\Delta H_f^\circ(g) = 62.5$ kcal/mol. Dieser Wert stimmt gut mit den kinetisch abgeleiteten Werten von 61.2 bzw. 61.7 kcal/mol überein (s. Abb. 1).

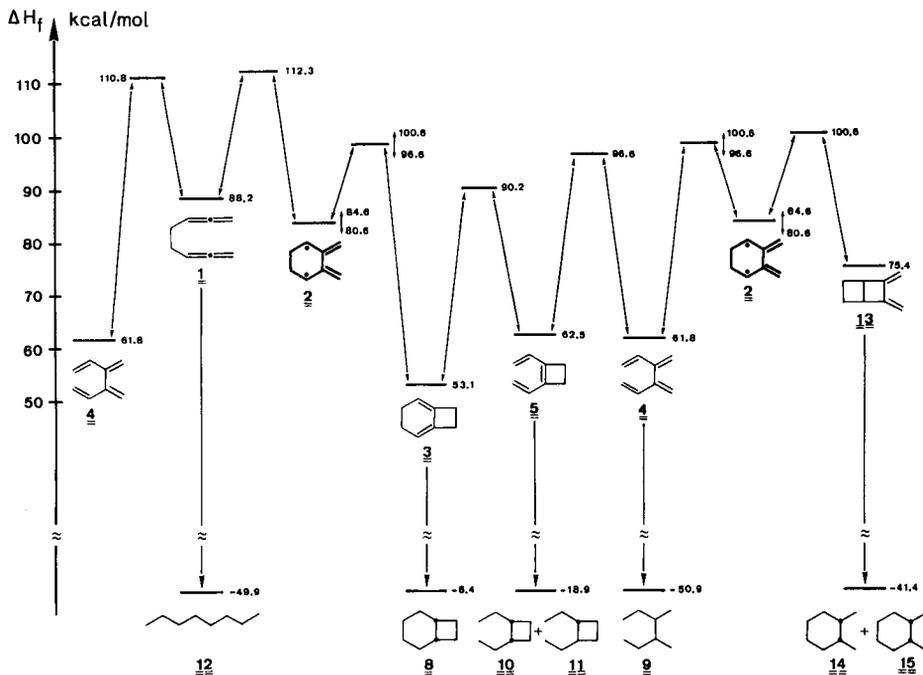


Abb. 1. Energieprofil der Thermolyse von **1** und **13**

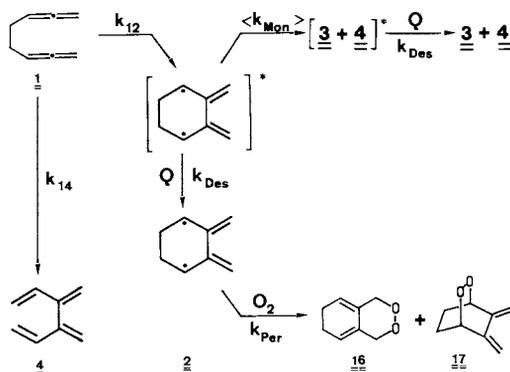
Eine Erklärung für die beobachtete Druckabhängigkeit des Produktverhältnisses [3]/[4] bei der Thermolyse von **1** ergibt sich unmittelbar aus der Bildungsenthalpie des Tetraens **1**, die mit Hilfe seiner Hydrierwärme direkt von der des *n*-Octans (**12**) abgeleitet werden kann (s. Tab. 7). Wie aus Abb. 1 ersichtlich, werden bei dieser Reaktion die Umlagerungsprodukte **3** und **4** mit einer Überschussenergie von 59.2 bzw. 50.5 kcal/mol gebildet, das sind 15.7 kcal/mol mehr, als für ihre wechselseitige Umlagerung benötigt wird. Wird das Diradikal **2** durch Thermolyse von 2,3-Dimethylenbicyclo[2.2.0]hexan (**13**) gewonnen, dann wird eine wechselseitige Umlagerung von **3** und **4** nur bei extrem kleinen Drucken beobachtet²⁾.

Dieser Befund findet in der jetzt deutlich kleineren Reaktionsenthalpie eine einfache Erklärung. Die Bildungsenthalpie von **13** ist über seine Hydrierwärme mit den 1,2-Dimethylcyclohexanen **14** und **15** verbunden, die unter den Reaktionsbedingungen der Hydrierung in einem 82:18-Verhältnis gebildet werden (s. Tab. 7). Bei der Thermolyse von **13** liegt die Überschussenergie der Umlagerungsprodukte **3** und **4** jetzt nur um 4 kcal/mol über der Energieschwelle, die die Isomeren trennt.

6. Abfangversuche mit Sauerstoff

Wenngleich Abb. 1 verständlich macht, daß bei niedrigen Drucken die Thermolyseprodukte von **1** in einem druckabhängigen Verhältnis gebildet werden (s. Tab. 2), bleibt unklar, warum sie nicht bei hohen Drucken den gleichen Grenzwert anstreben, der ausgehend von **13** erhalten wird. Eine naheliegende Erklärung wäre die Annahme, daß im Falle des Tetraens **1** nicht alle Produkte über das gemeinsame intermediäre Diradikal **2** gebildet werden, daß hier vielmehr mit der zweistufigen Reaktion eine konzertierte, zum Divinylbutadien (**4**) führende Cope-Umlagerung konkurriert. Zur Überprüfung dieser Hypothese haben wir die Thermolyse von **1** in Gegenwart von Sauerstoff vorgenommen, von dem wir gezeigt haben²⁾, daß er ein sehr effektiver Abfänger für das Diradikal **2** ist, wobei die Peroxide **16** und **17** gebildet werden.

Als erstes wurde überprüft, daß die Zerfallsgeschwindigkeit des Allens **1** sich durch die Zumischung von Sauerstoff (25facher Überschuß) nicht ändert. Durch Blindversuche wurde weiterhin sichergestellt, daß unter den Reaktionsbedingungen die Umlagerungsprodukte **3** und **4** gegenüber Sauerstoff inert sind.



Aus Abb. 1 ist ersichtlich, daß das bei der Thermolyse von **1** gebildete Diradikal **2** eine erhebliche Überschußenergie besitzt. Damit wird es aber nur dann zu einer Abfangreaktion mit dem Sauerstoff kommen, wenn das Diradikal zuvor seine Überschußenergie an einen Stoßpartner (Q) abgegeben hat, denn nur dann wird seine Lebensdauer hinreichend lang sein, um eine bimolekulare Reaktion zu erleben. Als Folge davon sollte das Verhältnis von Umlagerungs- zu Abfangprodukten ($[3] + [4]/[16] + [17]$) nicht nur von der Sauerstoffkonzentration, sondern auch vom Gesamtdruck (P) abhängen. Diese Druckabhängigkeit haben wir bei einem 25fachen Sauerstoffüberschuß gemessen, bei dem sichergestellt ist, daß alle desaktivierten Diradikale abgefangen werden²⁾. Die Peroxidbildung folgt unter diesen Bedingungen einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung, und das Verhältnis von Umlagerungs- zu Abfangprodukten wird durch Gl. (9) beschrieben, wobei k_s die in Druckeinheiten umgeformte Geschwindigkeitskonstante der Desaktivierung (k_{Des}) ist¹²⁾.

$$\frac{U}{A} = \frac{[3] + [4]}{[16] + [17]} = \frac{k_{Mon}}{k_{Des} \times [Q]} = \frac{k_{Mon}}{k_s} \times \frac{1}{P} \quad \text{Gl. (9)}$$

In Tab. 8 sind die bei 127°C für sieben Drucke ermittelten Werte für den Quotienten U/A angegeben, deren Auftragung gegen $1/P$ die in Gl. (9) geforderte lineare Beziehung erkennen läßt (s. Abb. 2)¹³⁾. Hierbei ist bemerkenswert, daß die Gerade nicht durch den Koordinatenursprung geht, sondern daß auch bei unendlich hohen Drucken noch ein Anteil von ca. 25% an Umlagerungsprodukten gebildet wird. Das steht im Einklang mit der Hypothese einer mit k_{12} konkurrierenden konzertierten Reaktion k_{14} .

Tab. 8. Druckabhängigkeit von U/A und $[4]/[3]$ bei der Thermolyse von **1** in Gegenwart von Sauerstoff bei 127°C

P (Torr)	581.1	465.7	355.5	291.1	234.1	198.9	149.1
U/A	1.06	1.25	1.51	1.77	2.07	2.32	2.88
$[4]/[3]$	1.50	1.36	1.23	1.19	1.12	1.09	1.04
$[4]/[3]^a)$	0.46	0.44	0.43	0.45	0.44	0.45	0.45

a) Nach Korrektur von 21.5% Cope-Anteil.

Eine weitere Stütze für diese Interpretation ergibt sich aus der Beobachtung, daß bei den obigen Abfangversuchen das Verhältnis der Monomeren $[4]/[3]$ eine Funktion des Quotienten U/A ist. Wie Tab. 8 zeigt, nimmt mit größer werdendem Anteil an Abfangprodukten die relative Konzentration von **4** gegenüber **3** zu. Die Beobachtung, daß die Entstehung von **3** und **4** durch Sauerstoff in unterschiedlicher Weise zurückgedrängt wird, steht im Einklang mit der Annahme, daß konkurrierend zur Bildung des Diradikals **2** eine konzertierte Cope-Umlagerung zum Divinylbutadien **4** stattfindet. Der Anteil dieser Cope-Umlagerung am Reaktionsgeschehen ergibt sich dabei zu 21.5%, dann nämlich wird das Verhältnis der bei den Abfangversuchen gebildeten Umlagerungsprodukte invariant gegen den Peroxidanteil (s. Tab. 8).

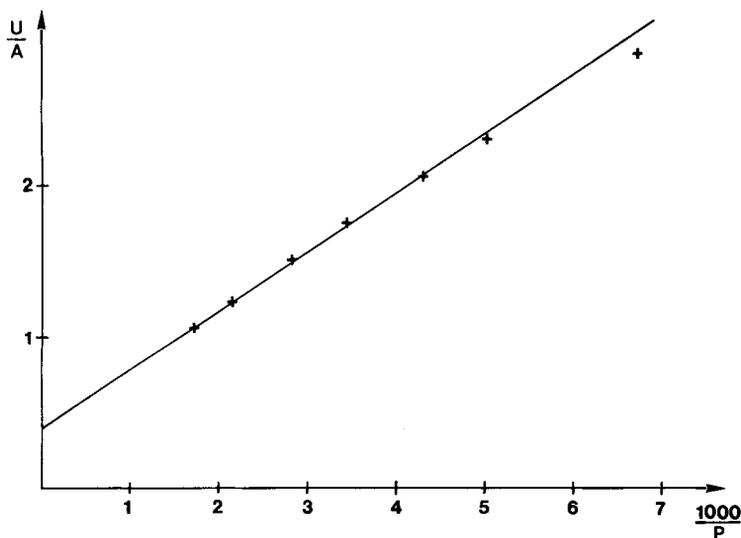
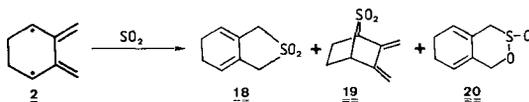


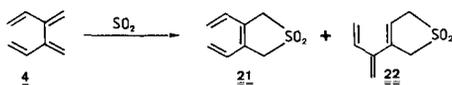
Abb. 2. Druckabhängigkeit von U/A bei der Thermolyse von **1** bei 127°C

7. Abfangversuche mit Schwefeldioxid

Um die Vorstellung von konkurrierenden Reaktionswegen bei der Thermolyse des Tetraens **1** zu erhärten, wurde die Reaktion in Toluol mit Schwefeldioxid als Abfänger wiederholt. Wie Jelich¹⁴⁾ zeigen konnte, wird ausgehend von anderen Vorläufern unter diesen Bedingungen das Diradikal **2** quantitativ abgefangen, wobei ein Produktgemisch aus den Sulfonen **18** und **19** und dem Sulfin säureester **20** entsteht.



Die gleichen Produkte werden in vergleichbarem Konzentrationsverhältnis auch bei der Thermolyse des Tetraens **1** in Gegenwart von Schwefeldioxid beobachtet (s. Tab. 9). Daneben treten zwei weitere Sulfone auf, die aufgrund von Blindversuchen als die Additionsprodukte von Schwefeldioxid an das Divinylbutadien (**4**) identifiziert wurden, und denen aufgrund ihrer spektroskopischen Eigenschaften (s. exp. Teil) die Konstitutionen **21** und **22** zukommen.



Produkte der Reaktion von Schwefeldioxid mit dem Bicyclus **3** wurden nicht beobachtet. Wie die Produktverteilung in Tab. 9 ausweist, muß man fordern, daß bei der Thermolyse des Allens **1** neben dem Diradikal **2** mit ca. 19% Ausbeute das Tetraen **4** gebildet wird, was innerhalb der Analysengenauigkeit (HPLC) mit dem aus den Gasphasenexperimenten abgeleiteten Wert übereinstimmt.

Tab. 9. Produktverteilung bei der Umsetzung von **1**, **2** und **4** mit Schwefeldioxid

Edukt	% 18	% 19	% 20	% 21	% 22
2 ^{a)}	85	4	11		
4				20	80
1	68	5	8	3	16

^{a)} Erzeugt durch Photolyse von 2,3-Dimethylen-5,6-diazabicyclo[2.2.2]oct-5-en in Gegenwart von Schwefeldioxid.

8. Bildungsenthalpie des Diradikals **2**

Die wichtigste Größe zur Charakterisierung eines Moleküls ist seine Bildungsenthalpie. Für das Diradikal **2** läßt sich dieser Wert jedoch im Hinblick auf seine Stabilität mit konventionellen, kalorischen Methoden nicht bestimmen. Das in Abb. 1 angegebene Energieprofil gestattet es aber, Grenzwerte für diese Größe anzugeben. Bedenkt man, daß sich **2** in einem Potentialtopf von 16 kcal/mol befindet²⁾, dann ergibt sich aus der Aktivierungsenthalpie der Thermolyse von **13** ein oberer Wert von $100.6 - 16 = 84.6$ kcal/mol. Der untere Grenzwert resultiert aus der Beobachtung, daß die wechselseitige

Umlagerung $3 \rightleftharpoons 4$ über das Divinylcyclobuten (**5**) erfolgt und nicht (zumindest nicht nur) über das Diradikal **2** (s. oben). Der geschwindigkeitsbestimmende Übergangszustand für den Übergang $3 \rightarrow 4$ aber besitzt eine Bildungsenthalpie von 96.6 kcal/mol, womit dem Diradikal, unter der Annahme vergleichbarer *A*-Faktoren, eine Bildungsenthalpie von mindestens $96.6 - 16 = 80.6$ kcal/mol zugewiesen wird.

Ein zweiter Weg für die Abschätzung der Bildungsenthalpie von **2** ist über die Geschwindigkeitskonstante k_{Mon} möglich, mit der das chemisch aktivierte Diradikal zu den Umlagerungsprodukten **3** und **4** weiterreagiert. Dieser Wert ist mit Gl. (9) aus den in Tab. 8 angegebenen Werten zugänglich. Aus dieser Geschwindigkeitskonstante hat Scholz¹⁵⁾ durch eine RRKM-Rechnung die Überschußenergie des Diradikals **2** ermittelt und daraus seine Bildungsenthalpie zu 81.3 kcal/mol abgeleitet.

Bei einer Bildungsenthalpie des Diradikals **2** von ca. 82 kcal/mol ergibt sich für seine Entstehung aus dem Bicyclus **3** eine Aktivierungsschwelle von 45.1 kcal/mol (s. Abb. 1), die befriedigend mit dem von Doering¹⁶⁾ für den Grundkörper ermittelten Wert von 45.7 kcal/mol übereinstimmt.

9. Kinetik der Cope-Reaktion $1 \rightarrow 4$

Die Identifizierung konkurrierender Reaktionswege bei der Thermolyse des Allens **1** stellt die Frage nach den Aktivierungsparametern für den konzertierten und nichtkonzertierten Reaktionsweg. Grundsätzlich sollte die bei der Thermolyse von **1** erhaltene Gesamtgeschwindigkeitskonstante k_1 (s. Tab. 1) über das jeweils beobachtete Produktverhältnis in die individuellen Geschwindigkeitskonstanten k_{12} und k_{14} aufgeteilt werden können. Dieses Verfahren ist bei der Gasphasenthermolyse jedoch problematisch, weil die Produkte durch chemische Aktivierung (s. oben) teilweise weiterreagieren und es damit zu einer Verfälschung des Produktverhältnisses kommt.

Diese Schwierigkeit läßt sich umgehen, wenn man die Reaktion in Lösung durchführt. In Tab. 10 ist die zwischen 87 und 121 °C beobachtete Produktverteilung zusammengestellt. Korrigiert man das dort angegebene Verhältnis von **3**:**4**, indem man den jeweils gebildeten Dimerenanteil im Verhältnis 29:71 auf die beiden Umlagerungsprodukte aufteilt, so ergeben sich mit Gl. (1) die in Tab. 10 angegebenen individuellen Geschwindigkeitskonstanten, deren Temperaturabhängigkeit durch die Arrhenius-Gleichungen (10) und (11) beschrieben wird.

$$k_{12} = 7.4 \times 10^9 \exp[-(24.9 \text{ kcal})/RT] \text{ s}^{-1} \quad \text{Gl. (10)}$$

$$k_{14} = 3.9 \times 10^8 \exp[-(23.5 \text{ kcal})/RT] \text{ s}^{-1} \quad \text{Gl. (11)}$$

Die Aktivierungsschwellen des konzertierten und nichtkonzertierten Reaktionswegs unterscheiden sich demnach nur unerheblich.

Eine vergleichbare Konkurrenzsituation zwischen konzertiertem und nichtkonzertiertem Reaktionsweg haben wir mit der gleichen Technik auch für die Cope-Umlagerung des 1,2,6-Heptatriens beobachtet¹⁵⁾, und es ist zu vermuten, daß bei geeigneter Substitution auch in anderen Cope-Systemen mit einer ähnlichen Situation zu rechnen ist¹⁷⁾.

Tab. 10. Produktverteilung bei der Thermolyse einer 1.1×10^{-1} M Lösung von **1** in Ether

Temp. (°C)	% 3	% 4	% Dimere	$k_{12} \times 10^5$ [s ⁻¹]	$k_{14} \times 10^5$ [s ⁻¹]
87.1	37.8	43.6	18.6	0.560	0.220
95.3	39.7	43.7	15.2	1.21	0.459
114.1	44.3	43.6	12.1	6.34	2.17
121.3	46.0	43.6	10.4	11.4	3.78

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

3,4-Dimethylen-1-cyclohexen (7): Bicyclo[4.2.0]octa-1,5-dien (**3**)¹⁸ wurde 12 h in der Gasphase (20-l-Pyrex-Kolben, 5 Torr) bei 250 °C thermolysiert und das Reaktionsgemisch gaschromatographisch (80 °C, Säule: 3 m, 20% Siliconöl DC 200) aufgearbeitet. Dieses bestand aus 30% **4** (R.-Z. 4 min), 62% **7** (9 min) und 8% **3** (14 min). – ¹H-NMR (60 MHz, CD₂Cl₂): δ = 5.95 (q, 2H, AB-Typ, $\Delta\nu$ = 20 Hz, J = 10 Hz), 5.0 (d, 4H), 2.2 (m, 4H). – IR (Film): 3075, 3020, 2910, 2830, 1640, 1615, 1437, 1425, 870 cm⁻¹. – MS (70 eV): m/e = 106 (M⁺).

1,2-Divinyl-1-cyclobuten (5): 150 μ l 1,2,6,7-Octatetraen (**1**)¹⁹ wurden in einen auf 10⁻³ Torr evakuierten 200-l-Pyrex-Kolben eingespritzt und 5 h bei 130 °C thermolysiert. Das Reaktionsgemisch wurde gaschromatographisch (80 °C, 5-m-Glassäule, 20% TCEP auf Kieselgur) aufgearbeitet und bestand aus 61% **4** (R.-Z. 3 min), 10% **5** (6 min) und 29% **3** (10 min). – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 6.55 (2d, 2H, Vinylgruppe X-Teil), 5.2 (m, 4H, Vinylgruppe AB-Teil), 2.5 (s, 4H). – IR (Film): 3090, 2950, 2910, 1600, 980, 910, 720 cm⁻¹. – MS (70 eV): m/e = 106 (M⁺).

Reaktionen mit SO₂

74.4 mg (0.7 mmol) 3,4-Dimethylen-1,5-hexadien (**4**)¹⁹ wurden in 0.3 ml SO₂-gesättigtem Benzol gelöst und 2 h in einer Ampulle auf 45 °C erwärmt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand durch präparative HPLC (Säule: 28 cm, \varnothing = 3/8", gefüllt mit LiChrosorb Si 60, 10 μ m (Merck); Strömung: 7 ml/min; Laufmittel: *n*-Hexan/THF (10:1)) in die beiden Produkte **21** (R.-Z. 13.3 min) und **22** (16.2 min) aufgetrennt, die im Verhältnis 1:4 anfielen.

2,5-Dihydro-3,4-divinylthiophen-1,1-dioxid (21): Schmp. 113 °C (aus Ether). – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 6.9 (2d, 2H, Vinylgruppe X-Teil), 5.3 (m, 4H, Vinylgruppe AB-Teil), 4.0 (s, 4H). – UV (Ethanol): λ_{\max} = 255 nm (ϵ = 21 600), 264 (26 700), 275 (19 400). – IR (KBr): 3100, 3070, 1610, 1305, 1265, 1205, 1120, 985, 920 cm⁻¹.

C₈H₁₀O₂S (170.2) Ber. C 56.44 H 5.92 S 18.83 Gef. C 56.60 H 5.74 S 18.79

2,5-Dihydro-3-(1-methylenallyl)thiophen-1,1-dioxid (22): Schmp. 155 °C (aus Ether). – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 6.45 (2d, 1H, Vinylgruppe X-Teil), 6.0 (m, 4H, Vinylgruppen AB-Teile), 3.9 (s, 4H). – UV (Acetonitril): λ_{\max} = 237 nm (ϵ = 14 200). – IR (KBr): 3090, 2980, 2930, 1640, 1610, 1310, 1130, 995, 920, 910 cm⁻¹.

C₈H₁₀O₂S Ber. 170.2268 Gef. 170.2264 (MS)

Thermolyse von 1 in Gegenwart von SO₂: 37.2 mg (0.35 mmol) des Allens **1** wurden in 5 ml SO₂-gesättigtem Toluol gelöst und nach Zugabe von 20 ml Toluol unter Argon in eine Ampulle eingeschmolzen, die 70 min auf 98.6 °C erhitzt wurde. Nach Austreiben des überschüssigen SO₂ mit Argon wurde das Reaktionsgemisch durch HPLC (Säule: 28 cm, \varnothing = 3/8", gefüllt mit LiChrosorb Si 100, 10 μ m (Merck); Strömung: 2 ml/min, Laufmittel: *n*-Hexan/THF (100:5.5))

analysiert, wobei die Produkte **21**, **20**, **22**, **19** und **18** Retentionszeiten von 8.7, 9.3, 9.9, 10.6 und 12.3 min hatten. Die relative Konzentration der Substanzen wurde mit Hilfe der bei 253.7 nm (dem Arbeitspunkt des UV-Detektors) bestimmten Extinktionskoeffizienten aus den integrierten Peakflächen (Minigrator, Spectra-Physics) errechnet.

Die unter gleichen Versuchsbedingungen ausgeführten Thermolysen von **3** sowie **4** ergaben an Hand der gaschromatographischen Analyse (80 °C, Squalan), daß das Edukt jeweils quantitativ umgesetzt war und daß mit **4** nur die Sulfone **21** und **22** im Verhältnis 1 : 4 gebildet worden waren. Mit **3** als Edukt wurden mehrere Produkte gebildet, deren Struktur jedoch nicht aufgeklärt wurde.

Kinetik

Die Apparatur sowie die Verfahrensweise ist die gleiche, die in Lit.²⁾ beschrieben wurde. Die Kinetik der Umlagerung von **1**, **3**, **4** und **5** wurde jeweils mit Toluol als Standard und Methylbutan als Stoßpartner bei einem Druck von 7 Torr verfolgt. Die Produktanalyse erfolgte auf einer Squalan K20-Glaskapillarsäule bei einer Säulentemp. von 60 °C, bei der **3**, Toluol, **5**, **1** und **4** Retentionszeiten von 120, 140, 230, 245 und 370 s hatten. Die Untersuchungen über die Druckabhängigkeit des Produktenverhältnisses (Tab. 2) wurden mit SF₆ als Stoßpartner durchgeführt.

Die Abfangversuche mit Sauerstoff und ihre Auswertung erfolgten entsprechend Lit.²⁾ mit einer Startkonzentration an **1** von 1.5×10^{-6} mol/l und einem ca. 25fachen Überschuß an Sauerstoff.

Hydrierwärme

Die Hydrierwärmen wurden bei 25 °C in Isooctan bestimmt. Für die Hydrierung des Allens **1** wurde ein Rh/C-Katalysator (5%) verwendet, in allen anderen Fällen Pd/C (10%). Die Meßergebnisse sind nicht um Lösungsmittelleffekte korrigiert.

Tab. 11. Daten der Hydrierwärmebestimmung von **3**, **4**, **5**, **1** und **13**

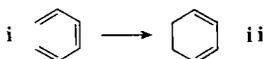
Substrat	Titr.-Geschw. [mol/s × 10 ⁷]	Katalysator [g]	H ₂ -Verbrauch [mol/s × 10 ⁶]	Energie [mcal/s]	-ΔH [kcal/mol]
3	0.9976	0.05173	0.2000	5.9571	59.57
3	0.9976	0.05173	0.2002	5.9449	59.39
4	0.5314	0.05008	0.2136	6.0053	112.46
4	0.5314	0.05008	0.2124	5.9976	112.95
5	0.5730	0.05768	0.1715	4.6602	81.52
5	0.5730	0.05768	0.1723	4.6699	81.31
1	0.4151	0.17267	0.1654	5.7079	138.04
1	0.4151	0.17267	0.1651	5.7071	138.27
1	0.4163	0.04058	0.1670	5.7565	137.88
1	0.4163	0.04058	0.1673	5.7672	137.89
13	0.4968	0.05466	0.1480	5.7680	116.92
13	0.4837	0.10304	0.1448	5.6327	116.70
13	0.4837	0.10304	0.1443	5.6113	116.66

¹⁾ W. R. Roth, M. Heiber und G. Erker, *Angew. Chem.* **85**, 511 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 504 (1973); W. Grimme und H.-J. Rother, *Angew. Chem.* **85**, 512 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 505 (1973).

²⁾ W. R. Roth und B. P. Scholz, *Chem. Ber.* **115**, 1197 (1982).

³⁾ St. N. Deming und St. L. Morgan, *Anal. Chem.* **45**, 278 A (1973).

⁴⁾ Diese Werte sind den Aktivierungsparametern für die Umlagerung der Grundverbindung **i** → **ii** vergleichbar ($E_a = 29.5$ kcal/mol; $A = 7.1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$)⁵⁾.



5) K. E. Lewis und H. Steiner, J. Chem. Soc. **1964**, 3080.

6) Diese Werte sind den Aktivierungsparametern für die Umlagerung $j \rightarrow jj$ vergleichbar ($E_a = 36.0$ kcal/mol; $A = 6.9 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$)⁷⁾.



- 7) H. M. Frey, Trans. Faraday Soc. **59**, 1619 (1963).
 8) W. R. Roth und H.-W. Lennartz, Chem. Ber. **113**, 1806 (1980).
 9) J. L. Jensen, Prog. Phys. Org. Chem. **12**, 189 (1976).
 10) J. D. Cox und G. Pilcher, Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds, Academic Press, New York 1970.
 11) MM2-Kraftfeld: N. L. Allinger, J. Am. Chem. Soc. **99**, 8127 (1977).
 12) J. N. Butler und G. B. Kistiakowsky, J. Am. Chem. Soc. **82**, 759 (1959).
 13) R. J. McCusky und R. W. Carr jr., Int. J. Chem. Kinet. **10**, 171 (1978).
 14) K. Jelich, Dissertation, Univ. Bochum 1980.
 15) B. P. Scholz, Dissertation, Univ. Bochum 1981.
 16) W. v. E. Doering und W. R. Dolbier jr., J. Am. Chem. Soc. **87**, 4506 (1965); J. J. Gajewski und C. N. Shih, ebenda **87**, 4532 (1967).
 17) R. Wehrli, H. Schmid, D. Bellus und H.-J. Hansen, Helv. Chim. Acta **60**, 1325 (1977); M. J. S. Dewar und L. E. Wade jr., J. Am. Chem. Soc. **99**, 4417 (1977).
 18) W. R. Roth, M. Biermann, G. Erker, K. Jelich, W. Gerhartz und H. Görner, Chem. Ber. **113**, 586 (1980).
 19) L. Skattebøl und S. Solomon, J. Am. Chem. Soc. **87**, 4506 (1965).

[359/81]