

Cope-Umlagerungen Donor-substituierter 1,5-Hexadiene

Michael Dollinger, Wolfgang Henning und Wolfgang Kirmse*

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

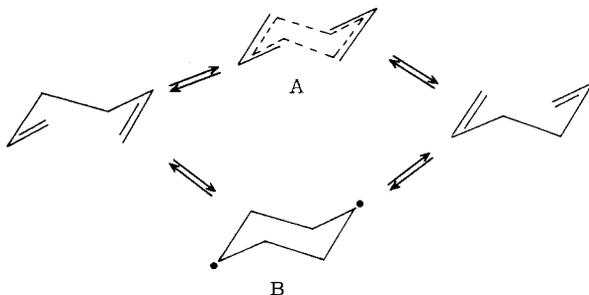
Eingegangen am 9. November 1981

Alkoxy-, Alkylthio- und Dialkylaminogruppen in 3-Position des 1,5-Hexadiens und in 2-Position des 3,3-Dimethyl-1,5-hexadiens haben relativ geringen Einfluß auf die Cope-Umlagerung (Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit maximal um den Faktor 60, ΔE_a maximal 5.5 kcal/mol = 23 kJ/mol). Die Substituenteneffekte sind mit einem diradikalischen Mechanismus besser vereinbar als mit einer konzertierten sigmatropen Umlagerung.

Cope Rearrangements of Donor Substituted 1,5-Hexadienes

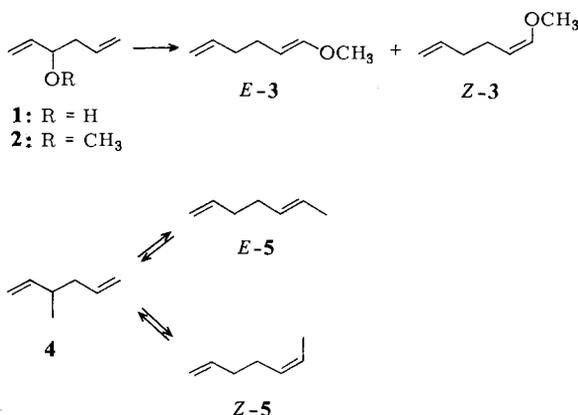
Alkoxy, alkylthio, and dialkylamino groups in position 3 of 1,5-hexadiene and in position 2 of 3,3-dimethyl-1,5-hexadiene have rather small effects on the Cope rearrangement (maximum rate acceleration by a factor of 60; maximum $\Delta E_a = 5.5$ kcal/mol = 23 kJ/mol). The pattern of substituent effects is more consistent with a diradicaloid mechanism than with a concerted sigma-tropic rearrangement.

Der Mechanismus der Cope-Umlagerung¹⁾ von 1,5-Hexadienen ist noch immer umstritten. Mit den gemessenen Aktivierungsparametern²⁾ und mit der Stereochemie^{3–5)} ist der konzertierte, [3,3]-sigmatrope Prozeß A⁶⁾ ebenso vereinbar wie der zweistufige Verlauf über ein 1,4-Cyclohexadiyl (B)^{2,7)}. Man hat sich daher intensiv bemüht, aus der Analyse von Substituenten-^{7a,8)} und Isotopen-Effekten⁹⁾ mechanistische Schlußfolgerungen zu ziehen. Die bisher untersuchten Substituenten waren Aryl^{7a)}, CN und CO₂R⁸⁾. Wir berichten über den Einfluß von Donor-Substituenten (OR, SR, NR₂) auf die Cope-Umlagerung. Anlaß dazu war die starke Beschleunigung verschiedener thermischer Umlagerungen durch derartige Substituenten (Bicyclo[2.1.1]hexen¹⁰⁾, Vinylcyclopropan¹¹⁾, Methylencyclopropan¹²⁾).



3-Methoxy-1,5-hexadien (2)

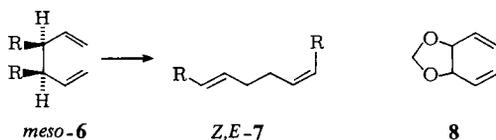
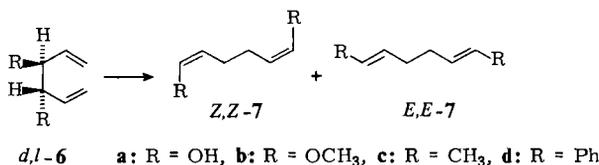
Durch Methylierung von 1,5-Hexadien-3-ol (**1**)¹³ war 3-Methoxy-1,5-hexadien (**2**) leicht zugänglich. Die Cope-Umlagerung von **2** bei 210–240 °C (Gasphase, Ampullen-technik) ergab 55–56% (*E*)- und 44–45% (*Z*)-1-Methoxy-1,5-hexadien (**3**). Die Zuordnung der Stereoisomeren stützt sich auf die Kopplungskonstanten von 1-H in den NMR-Spektren von *E*-**3** ($J = 12.5$ Hz) und *Z*-**3** ($J = 7$ Hz). Die Umlagerung verlief als irreversible Reaktion 1. Ordnung; das *E/Z*-Verhältnis war unabhängig vom Umsatz. Die Aktivierungsparameter (Tab. 1) unterscheiden sich nur wenig von denen des 1,5-Hexadiens²) und des 3-Methyl-1,5-hexadiens (**4**)¹⁴.



Abweichend von **2** zeigt die Cope-Umlagerung von **4** ein (anfängliches) *E/Z*-Verhältnis von 4–5; die Reaktion ist reversibel und führt zu einem Gleichgewichtsgemisch von **4** (15%), *E*-**5** (60%) und *Z*-**5** (25%, bei 270 °C)¹⁴. Die praktisch irreversible Umlagerung von **2** beruht auf der höheren Stabilisierung von Doppelbindungen^{15,16} durch Alkoxy (ca. 6 kcal/mol = 25 kJ/mol) im Vergleich zu Methyl (ca. 3 kcal/mol = 12.5 kJ/mol). Andererseits bevorzugt CH₃ als Cyclohexan-Substituent die äquatoriale Stellung weit stärker ($-\Delta G^\circ = 1.8$ kcal/mol = 7.5 kJ/mol)¹⁷ als OCH₃ ($-\Delta G^\circ = 0.60$ kcal/mol = 2.5 kJ/mol)¹⁸. Die zu *E*- bzw. *Z*-Produkten führenden, sesselartigen Übergangszustände sollten daher bei **2** geringere Energieunterschiede aufweisen als bei **4**.

3,4-Dimethoxy-1,5-hexadien (6b)

Reduktion von Acrolein mit verkupferten Zink ergibt ein Gemisch von *meso*- und *d,l*-1,5-Hexadien-3,4-diol (**6a**)¹⁹. Die Trennung der Diastereomeren durch Kristallisation von Derivaten (Bis-phenylurethan, Tetrabromid)¹⁹ ist aufwendig. Um die Konfiguration zuzuordnen, trennten wir kleine Mengen von *meso*- und *d,l*-**6a** durch Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie. Diese Proben wurden einerseits zu **6b** methyliert, andererseits in die Dioxolane **8** übergeführt. In *trans*-**8** aus *d,l*-**6a** sind die 2-H äquivalent, in *cis*-**8** aus *meso*-**6a** bilden sie ein AB-System²⁰. Auf diesem Weg wurde dem **6b**-Isomeren geringerer GC-Retentionszeit die *meso*-Konfiguration zugeordnet.



Zu „falschen“ Resultaten führte die NMR-Spektroskopie von **6b** in Gegenwart chiraler Verschiebungsreagenzien: das OCH₃-Signal der *meso*-Form wurde aufgespalten, das der *d,l*-Form nicht! In anderen Fällen gab diese Methode „richtige“ Zuordnungen²¹). Sie ist nach unserer Ansicht deshalb unzuverlässig, weil sie die gleichzeitige Koordination beider Heteroatome an ein Übergangsmetall voraussetzt.

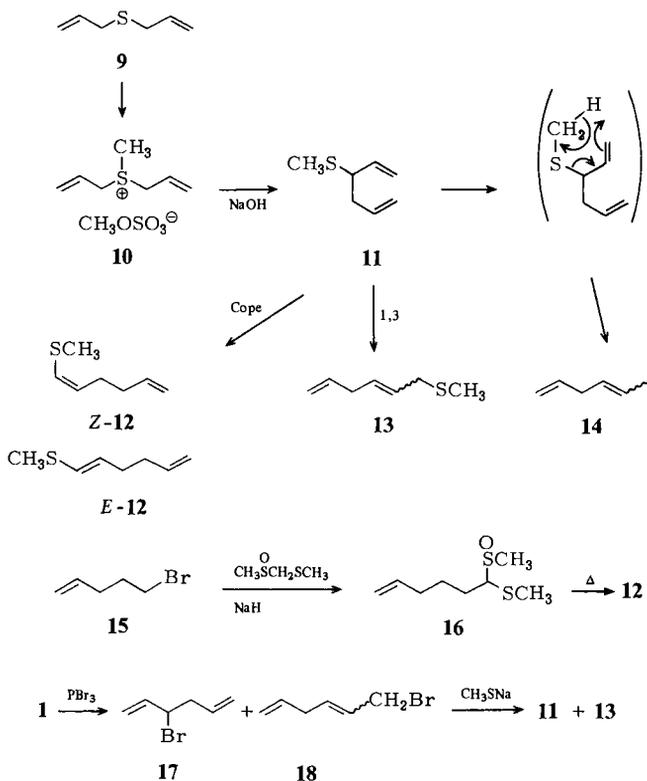
Als geeigneter Weg zur Darstellung von *meso*- und *d,l*-**6b** erwies sich partielle Methylierung und Trennung der 4-Methoxy-1,5-hexadien-3-ole durch präparative Gaschromatographie. Anschließend wurde die restliche OH-Gruppe verethert. Die Cope-Umlagerung von *d,l*-**6b** bei 180–210 °C ergab (*Z,Z*)- und (*E,E*)-1,6-Dimethoxy-1,5-hexadien (**7**) im Verhältnis 2.0–2.3; der Anteil an *Z,E*-**7** betrug ≤ 2%. Aus *meso*-**6b** entstand bei 200–230 °C *Z,E*-**7** mit ≤ 3% *Z,Z*- und *E,E*-**7**. Die Konfigurationszuordnung von **7** stützt sich auf die Kopplungskonstanten von 1,6-H im NMR-Spektrum (*Z* 6.5 Hz, *E* 13 Hz). Die Cope-Umlagerung von **6b** ist gegenüber 1,5-Hexadien nur mäßig beschleunigt (Tab. 1). Die Stereoselektivität der Cope-Umlagerung von **6b** entspricht einer Bevorzugung des sesselförmigen Übergangszustandes, wie sie erstmals von *Doe-ring* und *Roth*³) mit *meso*- und *d,l*-3,4-Dimethyl-1,5-hexadien (**6c**) nachgewiesen wurde. Übereinstimmung besteht auch in der höheren Reaktionsgeschwindigkeit des *d,l*-Isomeren (Tab. 1, für **6c** nur qualitativ bekannt). Auffallend ist die überwiegende Bildung von *Z,Z*-**7b** aus *d,l*-**6b**. Aus *d,l*-**6c** entstehen *E,E*-**7c** und *Z,Z*-**7c** im Verhältnis 10:1³). Die oben bereits erwähnte geringe äquatoriale Präferenz von OCH₃ reicht zur Erklärung dieses Resultats nicht aus: bei *trans*-1,2-Dimethoxycyclohexan ist die diaxiale Konformation nur mit ca. 20% am Gleichgewicht beteiligt²²).

In der Literatur ist als weiteres Diastereomeren-Paar *d,l*- und *meso*-3,4-Diphenyl-1,5-hexadien (**6d**) beschrieben²³). Hier reagiert nur *d,l*-**6d** einheitlich zu *E,E*-**7d**, während *meso*-**6d** 63% *Z,E*-**7d** und 37% *E,E*-**7d** ergibt, also teilweise von der Sessel-Geometrie abweicht. Im Gegensatz zu **6b** und **6c** ist die Reaktionsgeschwindigkeit von **6d** stark erhöht^{23,24}).

3-Methylthio-1,5-hexadien (**11**)

Methylierung von Diallylsulfid (**9**) und anschließende Stevens-Umlagerung des Sulfoniumsalzes **10** führt zu 3-Methylthio-1,5-hexadien (**11**)²⁵). Die Thermolyse von **11** in Ampullen ergab neben den erwarteten Cope-Produkten *E*- und *Z*-1-Methylthio-1,5-

hexadien (**12**) auch 6-Methylthio-1,4-hexadien (**13**) und 1,4-Hexadien (**14**) (jeweils *E,Z*-Gemische). Zur Identifizierung dienten authentische Proben. **12** wurde durch Pyrolyse des Sulfoxids **16** erhalten, das seinerseits durch Alkylierung von Methyl-(methylthio-methyl)-sulfoxid mit 5-Brom-1-penten (**15**) zugänglich war. **13** entstand neben **11** aus dem Gemisch der Bromhexadiene **17** und **18** durch Umsetzung mit Natrium-methan-thiolat.

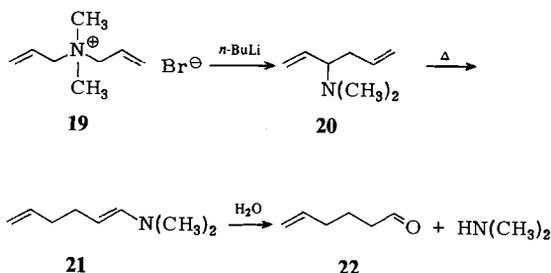


1,4-Hexadien (**14**) dürfte einer Retro-En-Reaktion entstammen. 1,3-Verschiebungen analog **11** \rightarrow **13** sind bei Allyl-aryl-sulfiden gründlich untersucht und werden über Sulfoxan-Zwischenstufen formuliert²⁶). In unserem Fall scheint diese Reaktion auf Wandkatalyse zu beruhen. Bei Thermolyse von **11** in 20-l-Kolben (2 Torr) ging der Anteil von **13** auf $<1\%$ zurück. Unter diesen Bedingungen waren die Produktverhältnisse gut reproduzierbar. Die kinetischen Messungen ließen sich als irreversible Parallelreaktionen 1. Ordnung auswerten. Für die Cope-Umlagerung **11** \rightarrow **12** ergaben sich ähnliche Aktivierungsparameter wie für 1,5-Hexadien (Tab. 1).

N,N-Dimethyl-1,5-hexadien-3-amin (**20**)

Die Synthese von **20** gelang durch Stevens-Umlagerung²⁷); hierzu wurde Diallyldimethylammonium-bromid (**19**) analog einer Vorschrift für Dibenzyl-dimethylammonium-Salze²⁸) mit *n*-Butyllithium umgesetzt. Die Thermolyse von **20** ergab *N,N*-

Dimethyl-(*E*)-hexadien-1-amin (**21**), das aus einem präparativen Ansatz isoliert und durch seine Spektren identifiziert wurde ($J_{1,2} = 13.5$ Hz). Das *Z*-Isomere wurde nicht gefunden; **21** zeigte unter den Thermolysebedingungen keine Rückreaktion zu **20**. Neben **21** entstanden auch bei sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluß 5–10% seines Hydrolyseprodukts 5-Hexenal (**22**). Kinetische Messungen der Umlagerung **20** → **21** (+ **22**) ergaben eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie um 1.4 kcal/mol gegenüber 1,5-Hexadien (Tab. 1).



Tab. 1. Aktivierungsparameter und Geschwindigkeiten der Cope-Umlagerung 3- und 3,4-substituierter 1,5-Hexadiene (Gasphase)^{a)}

Subst.	kcal/mol	E_a kJ/mol	log <i>A</i>	$k \cdot 10^5$ [s ⁻¹] bei 200 °C
H ²⁾	34.3	144	10.36	0.33
3-CH ₃ (4) ¹⁴⁾	33.9	142	10.49	0.68
3-Ph ^{7a)}	32.5	136	10.73	5.2
3-OCH ₃ (2)	33.7 ± 0.4	141 ± 2	10.34 ± 0.16	0.60
<i>d,l</i> -3,4-OCH ₃ (6b)	34.1 ± 0.7	143 ± 3	11.62 ± 0.32	7.4
<i>meso</i> -3,4-OCH ₃ (6b)	35.4 ± 0.1	148 ± 1	11.57 ± 0.02	1.7
3-SCH ₃ (11)	35.3 ± 0.3	147 ± 1	11.07 ± 0.13	0.60
3-N(CH ₃) ₂ (20)	32.9 ± 0.1	138 ± 1	11.26 ± 0.01	11.2

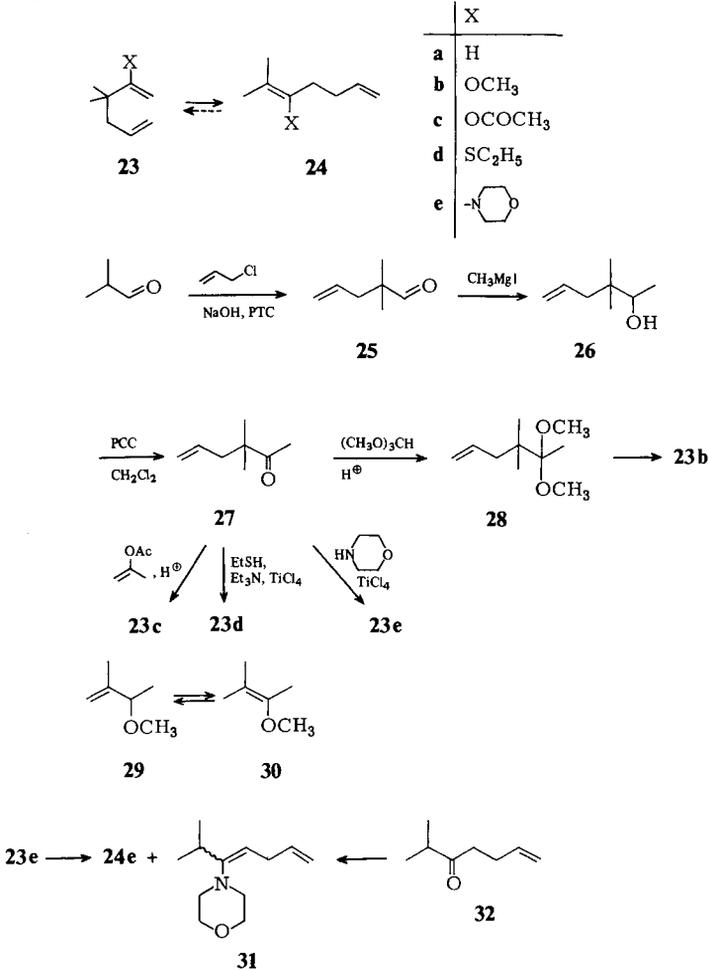
a) Die angegebenen Fehler sind Standardabweichungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate.

2-Substituierte 3,3-Dimethyl-1,5-hexadiene (**23**)

Um den Einfluß von Substituenten in 2-Stellung des 1,5-Hexadiens auf die Cope-Umlagerung zu untersuchen, wählten wir Derivate des 3,3-Dimethyl-1,5-hexadiens (**23**). Die geminalen Methylgruppen versprachen Vorteile bei der Synthese (s. u.) und bei den kinetischen Messungen. Mit X = H liegen im Gleichgewicht **23a** ⇌ **24a** bei 250 °C nur 2% **23a** vor²⁹⁾, so daß die Rückreaktion bei kleinen Umsätzen von **23a** vernachlässigt werden kann.

Ausgangsmaterial für die Synthese von **23b** – **d** war 3,3-Dimethyl-5-hexen-2-on (**27**). Die Allylierung von 3-Methyl-2-butanon zu **27** gelingt nur auf Umwegen in mäßiger Ausbeute³⁰⁾; noch weniger effizient ist die Methylierung von 5-Hexen-2-on³¹⁾. Dagegen ist 2,2-Dimethyl-4-pentalal (**25**) durch Phasentransfer-Allylierung von Isobutyraldehyd bequem zugänglich³²⁾ und läßt sich durch Addition von Methylmagnesiumiodid (88%)³³⁾ und anschließende Oxidation mit Pyridinium-chlorochromat analog Lit.³⁴⁾ (80%) in **27** überführen. Umsetzung von **27** mit Orthoameisensäure-trimethylester er-

gab das Dimethylacetal **28**, das bereits beim Versuch der GC-Reinigung in **23b** überging. Analog Lit.³⁵⁾ wurde aus **27** der Enolester **23c** dargestellt. Unter TiCl_4 -Katalyse konnte **27** mit Ethanthiol zu **23d** und mit Morpholin zu **23e** umgesetzt werden, wobei Lit.³⁶⁻³⁸⁾ als Vorbild diente. Die Darstellung einfacherer Enamine, z. B. mit Dimethylamin, gelang uns nicht.



Die Thermolysen von **23b-d** ergaben jeweils ein einziges Reaktionsprodukt der Konstitution **24**, das nach GC-Abtrennung spektroskopisch charakterisiert wurde (vgl. Exp. Teil). Die Umlagerung von **23b** führte zu einem Gleichgewicht (**23b**:**24b** \approx 1 bei 200 °C) und wurde daher als reversible Reaktion 1. Ordnung ausgewertet. Die ungewöhnlich geringe Stabilität trialkylierter Enolether wurde auch bei der Gleichgewichtseinstellung zwischen 3-Methoxy-2-methyl-1-buten (**29**) und 2-Methoxy-3-methyl-2-buten (**30**) beobachtet³⁹⁾; dort überwiegt (bei Raumtemperatur) **29**! Die Umlagerungen von **23c-e** verliefen dagegen praktisch irreversibel. Aus **23e** entstanden neben **24e** (ca.

Tab. 3. Stabilisierung von C=C-Doppelbindungen durch Substituenten in kcal/mol (kJ/mol)

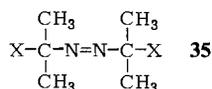
OCOCH ₃	1.7 (7.0) ^{a)}	SCH ₃	3.2 (13.4)
CN	2.3 (9.6)	Ph	4.9 (20.5)
CH ₃	3.2 (13.4)	OCH ₃	5.2 (21.8)
	2.7 (11.3) ^{a)}		6.0 (25.3) ^{a)}
CO ₂ CH ₃	3.2 (13.4)	N(CH ₃) ₂	8.2 (34.3)

a) Aus Hydrierwärmern⁴⁰⁾; alle anderen Daten sind *D*-Werte nach Lit.⁴¹⁾.

Bei konzertierter, [3,3]-sigmatroper Cope-Umlagerung weist der Übergangszustand A eine partielle Doppelbindung zwischen C-2 und C-3 auf. Doppelbindungs-stabilisierende Substituenten in 3-Stellung sollten daher die Aktivierungsenergie erniedrigen. Der geringe Einfluß von 3-Substituenten ist im Rahmen dieses Mechanismus nur bei einem sehr „frühen“ Übergangszustand verständlich. Es ist jedoch wenig plausibel, daß ein Energiegewinn von maximal 8 kcal/mol (33–34 kJ/mol) bei einer Aktivierungsenergie von 32–35 kcal/mol (134–147 kJ/mol) den Übergangszustand derart weit nach der Edukt-Seite verschieben sollte. Mit einem diradikaloiden Übergangszustand B, der keine Änderung der Bindungsverhältnisse an C-3 beinhaltet, sind die Ergebnisse in Tab. 1 besser vereinbar.

Substituenten in 2-Stellung sollten eine konzertierte [3,3]-sigmatrope Cope-Umlagerung wenig beeinflussen, da der Bindungszustand des C-2 sich im Laufe der Reaktion nicht ändert. Die deutliche Erniedrigung der Aktivierungsenergie durch Phenyl (ca. 6 kcal/mol = 25 kJ/mol)⁷⁾, CN (ca. 5 kcal/mol = 21 kJ/mol)⁸⁾ und CO₂R (ca. 4 kcal/mol = 17 kJ/mol)⁸⁾ wurde daher zugunsten des Diradikal-Mechanismus interpretiert. Die von uns untersuchten Donor-Substituenten verhalten sich unterschiedlich (Tab. 2): mit OCH₃ beobachten wir keine, mit OCOCH₃ und NR₂ eine bescheidene und mit SC₂H₅ eine deutliche Erniedrigung der Aktivierungsenergie (auf letztere wird auch mit einer Fußnote zu Lit.⁸⁾ hingewiesen).

Bei der Bewertung eines 2-Substituenten im Rahmen des Diradikal-Mechanismus ist sowohl seine Wirkung auf das Edukt (Doppelbindungsstabilisierung, Tab. 3) wie auch auf den Übergangszustand (Radikalstabilisierung) zu berücksichtigen. Die Radikalstabilisierung durch Phenyl (12 ± 2 kcal/mol = 50 ± 8 kJ/mol), CN (6.5 ± 1 kcal/mol = 27 ± 4 kJ/mol) und CO₂R (5.5 ± 1 kcal/mol = 23 ± 4 kJ/mol) ist gut untersucht und vom speziellen System weitgehend unabhängig^{8,45)}. Die Erniedrigung der Aktivierungsenergie der Cope-Umlagerung durch diese Substituenten in 2-Position entspricht etwa der Differenz von Radikal- und Doppelbindungsstabilisierung.



Über die Wechselwirkung der von uns untersuchten Donor-Substituenten mit Radikalen ist weit weniger bekannt. Einen Anhaltspunkt geben die Zerfallsgeschwindigkeiten der Azoalkane **35**, die in der Reihenfolge X = OCOCH₃ < OCH₃ < SCH₃ zunehmen⁴⁶⁾. Aus der Geschwindigkeit thermischer Umlagerungen, die wahrscheinlich über Diradikale verlaufen, läßt sich OCH₃ < N(CH₃)₂ ableiten^{11,47)}. Bei OCH₃ und

NR_2 wird die Radikalstabilisierung durch eine vergleichbare Stabilisierung des Edukts kompensiert, so daß die Kinetik der Cope-Umlagerung nur wenig beeinflusst wird. Mit OCOCH_3 resultiert wegen geringer Doppelbindungsstabilisierung eine leichte Beschleunigung, und mit SC_2H_5 dominiert die Radikalstabilisierung ähnlich wie bei Phenyl, CN und CO_2R . So läßt sich das zunächst verwirrende Bild der Substituenteneffekte in Tab. 2 zumindest qualitativ mit dem Diradikal-Mechanismus B vereinbaren.

Experimenteller Teil

3-Methoxy-1,5-hexadien (2): Zu 0.96 g (40 mmol) Natriumhydrid (= 2 g NaH-Mineralöl-Dispersion) in 20 ml 1,2-Dimethoxyethan (DME) tropfte man 3.92 g (40 mmol) 1,5-Hexadien-3-ol¹³) in 10 ml DME. Nach dem Ende der H_2 -Entwicklung gab man 6.2 ml (0.1 mol) Methyljodid zu und erhitzte 3 h unter Rückfluß. Nach Zugabe von 50 ml Wasser wurde viermal mit je 30 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherextrakte trocknete man über Magnesiumsulfat und destillierte die Lösungsmittel über eine 30-cm-Füllkörperkolonne ab. Der Rückstand wurde durch Kurzwegdestillation i. Vak. und präp. GC gereinigt (6-m-Säule mit 30% Diethylenglycolsuccinat auf Chromosorb W, 100°C, 105 ml He/min). Ausb. 3.8 g (85%). – IR (Film): 3080, 2980, 2930, 2900, 2850, 2820, 1640, 1470, 1420, 1330, 1195, 1160, 1105, 995, 920, 690 cm^{-1} . – NMR (CCl_4): δ 6.22–4.80 m (6 Vinyl-H), 3.52 q ($J = 6.5$ Hz, 3-H), 3.23 s (OCH_3), 2.25 t (br, $J = 6.5$ Hz, 4-H).

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$ (112.2) Ber. C 74.95 H 10.78 Gef. C 75.03 H 10.91

Kinetik der Cope-Umlagerung von 2: 10 μl einer Mischung (4:1) von 2 und *n*-Decan (innerer Standard) wurden in 5-ml-Glasampullen (mit Hexamethyldisilazan vorbehandelt und i. Vak. getrocknet) entgast, im Hochvak. eingeschmolzen und in einem Ölbad-Thermostaten ($\pm 0.05^\circ\text{C}$) erhitzt. Nach dem Öffnen der Ampullen wurde der Inhalt in wenig DME aufgenommen und gaschromatographisch analysiert (50-m-Kapillarsäule, belegt mit Carbowax + KOH, 80°C). Der Substanzverlust (2 + 3 gegen Standard) betrug <5%.

$T [^\circ\text{C}]$	$k \cdot 10^5 [\text{s}^{-1}]$	<i>E/Z</i> -3	$E_a = 140.9 \pm 1.6 \text{ kJ/mol}$ $\lg A = 10.34 \pm 0.16$ $\Delta H^\ddagger (498.2 \text{ K}) = 136.8 \text{ kJ/mol}$ $\Delta S^\ddagger (498.2 \text{ K}) = -59.6 \text{ J/grad} \cdot \text{mol}$ $\Delta G^\ddagger (498.2 \text{ K}) = 166.4 \text{ kJ/mol}$
210.0	1.26 ± 0.02	1.23 ± 0.01	
220.0	2.66 ± 0.06	1.23 ± 0.01	
230.0	5.04 ± 0.12	1.23 ± 0.01	
239.5	9.54 ± 0.22	1.25 ± 0.01	
240.0	9.91 ± 0.15	1.25 ± 0.01	

1-Methoxy-1,5-hexadien (3): Mit einem N_2 -Strom (105–115 ml/min) wurde 2 bei 435°C (Ofentemperatur) durch ein Kupferrohr von 1 m Länge geleitet; die Produkte kondensierte man in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle. Nach Kurzwegdestillation erfolgte die Trennung durch präp. GC (6-m-Säule, 30% Diethylenglycolsuccinat auf Chromosorb W, 80°C, 120 ml He/min; Ret.-Zeit Z-3 21.2 min, E-3 26.6 min).

Z-3: IR (Film): 3080, 3035, 2995, 2975, 2930, 2855, 2820, 1665, 1640, 1450, 1390, 1270, 1245, 1110, 995, 915, 740 cm^{-1} . – NMR (CCl_4): δ 6.1–4.1 m (5H), darin 5.82 d (br, $J = 7$ Hz, 1-H), 3.55 s (OCH_3), 2.2–1.9 m (4H).

E-3: IR (Film): 3080, 3055, 2995, 2975, 2920, 2850, 2835, 1670, 1655, 1640, 1450, 1215, 1165, 1135, 995, 935, 915 cm^{-1} . – NMR (CCl_4): δ 6.28 d (br, $J = 12.5$ Hz, 1-H), 6.1–4.4 m (4H), 3.46 s (OCH_3), 2.3–1.9 m (4H).

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$ (112.2) Ber. C 74.95 H 10.78 Z-3: Gef. C 74.81 H 10.85

E-3: Gef. C 74.88 H 10.90

3,4-Dimethoxy-1,5-hexadien (6b)

a) 1,5-Hexadien-3,4-diol (6a)¹⁹ wurde durch Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (Säule 280 × 7.8 mm; LiChrosorb (Merck) Si 100, 10 µm; Isooctan/Ether/Ethanol = 500:100:2.5) in *d,l*- und *meso*-Form getrennt. Mit Paraformaldehyd und 4-Toluolsulfonsäure in Benzol erhielt man die Dioxolane 8²⁰, die durch ihre NMR-Spektren²⁰ charakterisiert wurden (2-H in *trans*-8 δ 4.92 s, 2-H in *cis*-8 δ 4.87 s, 5.15 s). Methylierung nach der Vorschrift für 2 ergab *d,l*- und *meso*-6b (s. u.); die *meso*-Form hatte die kleinere GC-Retentionszeit.

b) Methylierung von 6a (*meso*- + *d,l*-Gemisch) mit 1 Äquivalent NaH/CH₃I nach der Vorschrift für 2 lieferte 4-Methoxy-1,5-hexadien-3-ol, das durch präp. GC (6-m-Säule, 20% Carbowax auf Chromosorb W, 150 °C, 110 ml He/min) in die *threo*- (Ret.-Zeit 16.0 min) und *erythro*-Form (18.7 min) getrennt wurde.

NMR (CCl₄): *threo*-4-Methoxy-1,5-hexadien-3-ol: δ 6.1–5.0 m (6H), 4.1–3.8 m (1H), 3.5–3.2 m (1H), 3.34 s (OCH₃). *erythro*-4-Methoxy-1,5-hexadien-3-ol: δ 6.2–5.0 m (6H), 4.3–3.9 m (1H), 3.53 dd (*J* = 7 und 4.5 Hz, 1H), 3.31 s (OCH₃).

Erneute Methylierung der 4-Methoxy-1,5-hexadien-3-ole nach der Vorschrift für 2 ergab *meso*- und *d,l*-6b, die durch präp. GC (6-m-Säule, 20% Carbowax auf Chromosorb W, 145 °C, 110 ml He/min) gereinigt wurden (Ret.-Zeit *meso*-6b 8.5 min, *d,l*-6b 9.2 min).

meso-6b: IR (Film): 3080, 2980, 2930, 2900, 2860, 2815, 1645, 1465, 1450, 1435, 1405, 1340, 1305, 1190, 1160, 1110, 1095, 1000, 970, 955, 925, 850, 780, 705 cm⁻¹. – NMR (CCl₄): δ 6.1–5.0 m (6H), 3.6–3.4 m (2H), 3.27 s (OCH₃).

d,l-6b: IR (CCl₄): 3080, 2985, 2930, 2895, 2870, 2820, 1640, 1465, 1450, 1425, 1405, 1360, 1330, 1205, 1190, 1125, 1095, 1060, 990, 950, 930, 840, 705 cm⁻¹. – NMR (CCl₄): δ 6.0–4.9 m (6H), 3.7–3.45 m (2H), 3.29 s (OCH₃).

3,4-Dimethoxy-1,5-hexadien (6b) ist ohne nähere Angaben in einem Patent⁴⁸) beschrieben.

Kinetik der Cope-Umlagerung von *meso*-6b: Die Ampullen-Technik folgte den Angaben für 2. Das eingesetzte *meso*-6b war mit 4–5% *d,l*-6b verunreinigt. Die Summe *d,l*-6b + *Z,Z*-7 + *E,E*-7 stieg während der Pyrolysen bei 200.8 und 209.9 °C um 1%, bei 220.1 °C um 1.6% und bei 230.0 °C um 3.4% an. Diese Zahlen stellen Maximalwerte für die Bildung von *Z,Z*-7 + *E,E*-7 aus *meso*-6b dar, da eine Isomerisierung von *Z,E*-7 nicht auszuschließen ist.

<i>T</i> [°C]	<i>k</i> · 10 ⁵ [s ⁻¹]	<i>E_a</i> = 148.1 ± 0.2 kJ/mol lg <i>A</i> = 11.57 ± 0.02
200.8	1.74 ± 0.04	Δ <i>H</i> [‡] (488.6 K) = 144.0 kJ/mol
209.9	3.54 ± 0.23	Δ <i>S</i> [‡] (488.6 K) = -35.9 J/grad · mol
220.1	7.57 ± 0.23	Δ <i>G</i> [‡] (488.6 K) = 161.2 kJ/mol
230.0	15.4 ± 0.4	

Kinetik der Cope-Umlagerung von *d,l*-6b: Das eingesetzte *d,l*-6b war mit 1.2–1.5% *meso*-6b verunreinigt. Aus dem Anstieg der Summe *meso*-6b + *Z,E*-7 erhält man 1.3–1.6% als Maximalwert für die Bildung von *Z,E*-7 aus *d,l*-6b.

<i>T</i> [°C]	<i>k</i> · 10 ⁵ [s ⁻¹]	<i>Z,Z</i> -/ <i>E,E</i> -7	<i>E_a</i> = 142.8 ± 1.3 kJ/mol lg <i>A</i> = 11.62 ± 0.32
180.2	1.49 ± 0.02	2.33	Δ <i>H</i> [‡] (468.3 K) = 138.9 kJ/mol
191.1	3.41 ± 0.12	2.17	Δ <i>S</i> [‡] (468.3 K) = -35.5 J/grad · mol
200.0	7.27 ± 0.21	2.11	Δ <i>G</i> [‡] (468.3 K) = 155.1 kJ/mol
210.0	15.1 ± 0.5	2.02	

1,6-Dimethoxy-1,5-hexadien (7): Strömungspyrolyse (400 °C, 140–150 ml N₂) eines *meso*/*d,l*-Gemischs von 6b nach den Angaben für 3 ergab ein Isomergemisch von 7, das durch präp. GC

getrennt wurde (6-m-Säule mit 20% Carbowax + KOH auf Chromosorb W, 145 °C, 115 ml He/min. Ret.-Zeiten: Z,Z-7 16.9, Z,E-7 18.7, E,E-7 21.2 min).

Z,Z-7: IR (CCl₄): 3030, 2995, 2930, 2855, 2820, 1660, 1455, 1385, 1265, 1240, 1215, 1110, 725 cm⁻¹. – NMR (CCl₄): δ 5.88 d (br, *J* = 6.5 Hz, 1,6-H), 4.5–4.1 m (2,5-H), 3.57 s (OCH₃), 2.2–1.9 m (3,4-H).

1Z,5E-7: IR (CCl₄): 3035, 3000, 2945, 2855, 2830, 1655, 1450, 1390, 1265, 1210, 1185, 1145, 1135, 1110, 935, 925, 730 cm⁻¹. – NMR (CCl₄): δ 6.27 d (br, *J* = 13 Hz, 6-H), 5.82 d (br, *J* = 6.5 Hz, 1-H), 4.9–4.0 m (2,5-H), 3.58 s (OCH₃), 3.48 s (OCH₃), 2.3–1.8 m (3,4-H).

E,E-7: IR (CCl₄): 3060, 3000, 2930, 2850, 2835, 1670, 1655, 1465, 1450, 1440, 1210, 1160, 1135, 935, 925 cm⁻¹. – NMR (CCl₄): δ 6.22 d (br, *J* = 13 Hz, 1,6-H), 4.9–4.3 m (2,5-H), 3.43 s (OCH₃), 2.0–1.8 m (3,4-H).

C₈H₁₄O₂ (142.2) Ber. C 67.57 H 9.92 Z,Z-7: Gef. C 67.50 H 10.03

Z,E-7: Gef. C 67.45 H 10.05

E,E-7: Gef. C 67.50 H 9.82

Cope-Umlagerung von 3-Methylthio-1,5-hexadien (11): Die Thermolyse von **11**²⁵⁾ in Ampullen mit anschließender GC-Analyse (140-m-Kapillarsäule, belegt mit Carbowax, 120 °C) ergab 1,4-Hexadien (**14**) (16.1 min), **11** (24.5 min), (Z)-1-Methylthio-1,5-hexadien (Z-**12**) (31.0 min), 6-Methylthio-1,4-hexadien (**13**) (32.1 und 33.0 min) und (E)-1-Methylthio-1,5-hexadien (E-**12**) (33.6 min), die durch Vergleich mit authentischen Proben (s.u.) identifiziert wurden. Unregelmäßigkeiten in der Zusammensetzung des Produktgemischs und deutliche Substanzverluste (bis zu 15%) ließen sich nicht durch Variation der Ampullenvorbehandlung oder der Abschmelztechnik beheben.

Reproduzierbare Ergebnisse brachte die Thermolyse von **11** in einem 20-l-Pyrex-Kolben, der in einen Warmluftthermostaten eingebaut und mit einer Vakuumlinie verbunden war⁴⁵⁾. Es wurden jeweils 50 µl einer Mischung von **11** und *n*-Nonan (Standard) im Verhältnis 2:1 eingesetzt; der Anfangsdruck betrug ca. 2 Torr.

T[°C]	Produktverteilung (%)				11 → Z-12		11 → E-12	
	14	Z-12	13	E-12	<i>k_Z</i> · 10 ⁵ [s ⁻¹]	<i>k_E</i> · 10 ⁵ [s ⁻¹]		
190.1	17.6	27.1	0.4	54.9	0.089 ± 0.003	0.179 ± 0.006		
200.0	17.6	26.5	1.9	53.9	0.198 ± 0.006	0.399 ± 0.016		
210.0	20.8	26.0	0.7	52.5	0.418 ± 0.007	0.848 ± 0.014		
215.2	21.8	25.5	1.1	51.6	0.618 ± 0.016	1.26 ± 0.03		
225.2	21.9	25.3	1.4	51.4	1.30 ± 0.02	2.68 ± 0.03		

Umlagerung **11** → Z-12

E_a = 146.3 ± 0.8 kJ/mol
 lg *A* = 10.44 ± 0.09
 Δ*H*[‡] (480.8 K) = 142.3 kJ/mol
 Δ*S*[‡] (480.8 K) = -57.3 J/grad · mol
 Δ*G*[‡] (480.8 K) = 169.9 kJ/mol

Umlagerung **11** → E-12

E_a = 147.4 ± 1.0 kJ/mol
 lg *A* = 10.87 ± 0.11
 Δ*H*[‡] (480.8 K) = 143.4 kJ/mol
 Δ*S*[‡] (480.8 K) = -49.1 J/grad · mol
 Δ*G*[‡] (480.8 K) = 167.0 kJ/mol

1-Methylthio-1,5-hexadien (12): Zu 4.3 g (34.4 mmol) Methyl-(methylthiomethyl)-sulfoxid und 0.83 g (34.4 mmol) Natriumhydrid in 15 ml trockenem Tetrahydrofuran tropfte man unter Argon 4.0 g (26.8 mmol) 5-Brom-1-penten (**15**)⁴⁹⁾, rührte 12 h bei Raumtemp. und weitere 2 h bei 30 °C. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. blieben 3.3 g (65%) rohes **16**, das in 10 ml Toluol aufgenommen und 12 h unter Rückfluß erhitzt wurde. Nach Abdestillieren i. Vak. trennte man die Isomeren durch präp. GC (1-m-Glassäule mit 20% Carbowax auf Chromosorb P, 60 °C), Ausb. 1.2 g (55%).

Z-12: IR (Film): 3080, 3005, 2980, 2920, 2840, 1640, 1610, 1440, 1360, 1315, 1305, 1250, 995, 975, 960, 915, 750, 695 cm^{-1} . – NMR (CCl_4): δ 6.1–5.3 m, darin 5.88 d ($J = 9.5$ Hz) (3H), 5.2–4.8 m (2H), 2.4–2.1 m, darin 2.27 s (SCH_3) (7H).

E-12: IR (Film): 3070, 3005, 2970, 2910, 2840, 1640, 1610, 1435, 990, 935, 910, 815, 705 cm^{-1} . – NMR (CCl_4): δ 6.2–5.3 m, darin 6.00 d ($J = 15$ Hz) (3H), 5.2–4.8 m (2H), 2.3–2.1 m, darin 2.20 s (SCH_3) (7H).

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{S}$ (128.2) Ber. C 65.56 H 9.43 **Z-12:** Gef. C 65.56 H 9.41

E-12: Gef. C 65.61 H 9.49

6-Methylthio-1,4-hexadien (13): Aus 1,5-Hexadien-3-ol (**1**) und Phosphortribromid erhielt man nach Lit.⁵⁰ ein Gemisch von 3-Brom-1,5-hexadien (**17**) und 6-Brom-1,4-hexadien (**18**) (Ausb. 92%, Trennung durch präp. GC möglich). Zu der eisgekühlten Lösung von 0.32 g (14 mmol) Natrium in 6 ml Methanol wurden 0.48 g (10 mmol) Methanthiol und anschließend 1.6 g (10 mmol) des Bromid-Gemischs **17** + **18** gegeben. Man erwärmte 2 h unter Rückfluß, entfernte das Methanol bei 40 °C i. Vak., nahm den Rückstand in Wasser auf und schüttelte dreimal mit Ether aus. Nach Trocknen und Einengen der Etherlösung wurden **11** (27%) und **13** (73%) durch präp. GC isoliert (2-m-Glassäule mit 20% Carbowax auf Chromosorb P, 90 °C). Nach analyt. GC (140-m-Kapillarsäule mit Carbowax, 120 °C) bestand **13** aus zwei Isomeren im Verhältnis 12:1, die präparativ nicht getrennt werden konnten. – IR (Film): 3080, 3020, 3000, 2970, 2910, 2830, 1640, 1425, 1230, 1105, 995, 970, 915 cm^{-1} . – NMR (CCl_4): δ 6.1–5.4 m (3H), 5.2–4.8 m (2H), 3.05 d ($J = 5$ Hz, 2H), 2.80 t (br, $J = 5$ Hz, 2H), 1.95 s (SCH_3).

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{S}$ (128.2) Ber. C 65.56 H 9.43 Gef. C 65.61 H 9.32

***N,N*-Dimethyl-1,5-hexadien-3-amin (20):** Zu 10.35 g (50 mmol) Diallyl-dimethylammoniumbromid (**19**)⁵¹ in 300 ml trockenem *n*-Hexan wurden unter Stickstoff und kräftigem Rühren bei 68 °C 41 ml (60 mmol) 1.46 M *n*-Butyllithium in *n*-Hexan getropft. Nach 24 h gab man Wasser zu, trennte die organische Phase ab und schüttelte sie dreimal mit 4 N HCl aus. Die sauren Extrakte versetzte man unter Kühlung mit KOH bis zur stark alkalischen Reaktion, schüttelte mehrfach mit Ether aus, trocknete über Magnesiumsulfat und destillierte den Ether ab. Ausb. 4.2 g (67%) rohes **20**; Reinigung durch präp. GC (2.7-m-Glassäule mit 20% Carbowax + KOH auf Chromosorb P, 100 °C). – IR (Film): 3075, 2980, 2930, 2860, 2820, 2770, 1640, 1450, 1420, 1320, 1275, 1255, 1160, 1100, 1070, 1045, 1025, 995, 915, 680 cm^{-1} . – NMR (CCl_4): δ 6.1–5.4 m (2H), 5.2–4.7 m (4H), 2.72 dt ($J = 7.5$ und 5.5 Hz, 1H), 2.16 s (6H), 2.4–2.1 m (2H).

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$ (125.2) Ber. C 76.74 H 12.07 Gef. C 76.72 H 12.07

Kinetik der Cope-Umlagerung von 20: Jeweils 50 μl eines 2:1-Gemischs von **20** und Cyclohexyldimethylamin (Standard) wurden im 20-l-Kolben bei einem Ausgangsdruck von ca. 3 Torr thermolysiert. Die entnommenen Proben wurden in trockenem Cyclohexan gelöst und gaschromatographisch untersucht (84-m-Kapillarsäule mit Carbowax + KOH, 80 °C). Neben *N,N*-Dimethyl-1,5-hexadien-1-amin (**21**) wurden Dimethylamin und 5-Hexenal⁵² (**22**) (5–10%, bezogen auf **21**) gefunden. Bei der kinetischen Auswertung wurde **22** unter Berücksichtigung eines GC-Korrekturfaktors von 1.67 zu **21** addiert.

T [°C]	$k \cdot 10^5$ [s^{-1}]	$E_a = 137.9 \pm 0.2$ kJ/mol
160.2	0.443 ± 0.003	$\lg A = 11.26 \pm 0.01$
170.1	1.05 ± 0.01	ΔH^\ddagger (453.3 K) = 134.1 kJ/mol
180.1	2.40 ± 0.01	ΔS^\ddagger (453.3 K) = -41.2 J/grad · mol
190.3	5.32 ± 0.02	ΔG^\ddagger (453.3 K) = 152.7 kJ/mol
200.1	11.13 ± 0.05	

N,N-Dimethyl-1,5-hexadien-1-amin (**21**): Bei einer präparativen Thermolyse von **20** (223.5 °C, 12 h) enthielten die Produkte 95.8% **21**. Die Reinigung erfolgte durch präp. GC (wie bei **20**). – IR (Film): 3080, 3045, 2980, 2920, 2860, 2840, 2790, 1655, 1650, 1475, 1445, 1345, 1325, 1140, 1090, 1000, 940, 910 cm⁻¹. – NMR (C₆D₆): δ 6.2–5.5 m, darin 5.89 d (*J* = 13.5 Hz) (2H), 5.3–4.8 (2H), 4.25 dt (*J* = 13.5 und 6.5 Hz, 1H), 2.35 s (6H), 2.3–2.1 m (4H). Durch Einstrahlung im Bereich der Allyl-H (δ 2.2) wurde das Signal von 1-H bei δ 4.25 zu einem d (*J* = 13.5 Hz). Nach dem NMR-Spektrum liegt *E*-**21** vor; das *Z*-Isomere konnte nicht nachgewiesen werden.

C₈H₁₅N (125.2) Ber. C 76.74 H 12.07 Gef. C 76.45 H 12.14

3,3-Dimethyl-5-hexen-2-on (**27**): Zu 32.3 g (0.15 mol) Pyridinium-chlorochromat³⁴) in 200 ml Methylenchlorid tropfte man 12.8 g (0.1 mol) 3,3-Dimethyl-5-hexen-2-ol (**26**)³³) und rührte 12 h bei Raumtemp. Man gab 200 ml trockenen Ether zu, filtrierte die Lösung über Kieselgel 60 (70–230 mesh) und wusch den Bodensatz mehrfach mit Ether. Fraktionierende Destillation über eine 30-cm-Vigreux-Kolonnen ergab 10.2 g (80%) **27**, Sdp. 53–55 °C/20 Torr, Spektren in Übereinstimmung mit der Literatur^{30,31}).

2-Methoxy-3,3-dimethyl-1,5-hexadien (**23b**): In eine Mischung von 12.7 g (0.1 mol) **27**, 6.4 g (0.2 mol) Methanol und 19.0 g (0.1 mol) Orthoameisensäure-trimethylester leitete man 10 ml trockenen Chlorwasserstoff und beließ 24 h bei Raumtemp. Nach Zugabe von 1 ml Piperidin wurde über eine 30-cm-Vigreux-Kolonnen fraktioniert; Ausb. 9.6 g (58%) 3,3-Dimethyl-5-hexen-2-ondimethylacetal (**28**), Sdp. 70–73 °C/15 Torr. Bei versuchter GC-Reinigung (6-m-Säule mit 20% Carbowax auf Chromosorb W, 120 °C) wurde nicht das Acetal **28**, sondern der Enolether **23b** erhalten. – IR (Film): 3080, 2960, 2820, 1650, 1640, 1600, 1470, 1450, 1420, 1360, 1320, 1265, 1235, 1200, 1180, 1160, 1080, 1060, 1000, 910, 860, 800 cm⁻¹. – NMR (CCl₄): δ 5.8–5.3 m (5-H), 5.1–4.8 m (6-H), 3.8 m, annähernd dd, 1-H), 3.55 s (OCH₃), 2.1 d (br, *J* = 6 Hz, 4-H), 1.0 s (CH₃). C₉H₁₆O (140.2) Ber. C 77.09 H 11.50 Gef. C 77.20 H 11.53

Kinetik der Cope-Umlagerung von 23b: Die Ampullen-Technik folgte den Angaben für **2**; *n*-Propylbenzol diente als innerer Standard. Da sich die Umlagerung als reversibel erwies, wurde bei jeder Temperatur die Lage des Gleichgewichts durch Thermolyse über ca. 11 Halbwertszeiten ermittelt und der Reaktionsverlauf nach $\ln(c_0 - c_\infty)/(c_t - c_\infty) = (k_1 + k_{-1})t$ ausgewertet.

<i>T</i> [°C]	<i>K</i> = 24b/23b	$(k_1 + k_{-1}) \cdot 10^5$ [s ⁻¹]	$k_1 \cdot 10^5$ [s ⁻¹]
207.1	1.046	2.14 ± 0.02	1.09 ± 0.01
214.2	1.087	3.35 ± 0.03	1.75 ± 0.02
220.6	1.167	5.40 ± 0.09	2.91 ± 0.05
226.4	1.180	8.22 ± 0.06	4.45 ± 0.05
235.1	1.258	14.4 ± 0.3	7.39 ± 0.17
239.9	1.316	20.4 ± 0.4	11.6 ± 0.2
248.8	1.388	36.5 ± 0.4	21.2 ± 0.3
<i>E_a</i> = 149.6 ± 1.6 kJ/mol		ΔH^\ddagger (501.2 K) = 145.4 kJ/mol	
<i>lg A</i> = 11.29 ± 0.16		ΔS^\ddagger (501.2 K) = -41.5 J/grad · mol	
		ΔG^\ddagger (501.2 K) = 166.2 kJ/mol	

5-Methoxy-6-methyl-1,5-heptadien (**24b**): Strömungspyrolyse (380 °C, 80–100 ml N₂) von **23b** nach den Angaben für **3** ergab ein Produktgemisch, aus dem **24b** durch präp. GC (6-m-Säule mit 20% Carbowax + KOH auf Chromosorb W, 100 °C) abgetrennt wurde. – IR (Film): 3070, 2980, 2920, 2850, 2820, 1680, 1640, 1450, 1255, 1200, 1150, 1080, 1030, 990, 910 cm⁻¹. – NMR (CCl₄): δ 5.9–5.3 m (2-H), 5.1–4.8 m (1-H), 3.45 s (OCH₃), 2.3–2.1 m (3,4-H), 1.75 s (7-H, 6-CH₃). C₉H₁₆O (140.2) Ber. C 77.09 H 11.50 Gef. C 77.05 H 11.41

2-Acetoxy-3,3-dimethyl-1,5-hexadien (23c): 12.6 g (0.1 mol) **27**, 21 g (0.21 mol) Isopropenylacetat und 0.6 g 4-Toluolsulfonsäure wurden unter Rückfluß und kontinuierlicher Destillation der unter 90°C siedenden Produkte 24 h erhitzt. Den Destillationsrückstand verdünnte man mit 100 ml Pentan, goß in gekühlte (0°C) NaHCO₃-Lösung und gab bis zur Neutralisation festes NaHCO₃ zu. Die Pentan-Phase wurde abgetrennt und die wäßrige Phase mit Pentan extrahiert. Die vereinigten Pentanlösungen trocknete man über Magnesiumsulfat, engte ein und trennte durch präp. GC (2-m-Glassäule mit 20% Carbowax auf Chromosorb P, 120°C). **27** wurde teilweise zurückgewonnen, Ausb. an **23c** 2.8 g (17%). – IR (Film): 3080, 2970, 2930, 2880, 1760, 1650, 1640, 1475, 1440, 1370, 1215, 1145, 1085, 1020, 1000, 960, 940, 915, 880, 715, 660 cm⁻¹. – NMR (CCl₄): δ 6.1–5.2 m (1H), 5.1–4.6 m (2H), 2.10 d (br, *J* = 7 Hz, 2H), 2.10 s (3H), 1.00 s (6H).
C₁₀H₁₆O₂ (168.2) Ber. C 71.39 H 9.59 Gef. C 71.45 H 9.52

Kinetik der Cope-Umlagerung von 23c: Die Ampullen-Technik folgte den Angaben für **2**; die Umlagerung verlief praktisch irreversibel (s. u.) und ohne Substanzverlust.

<i>T</i> [°C]	<i>k</i> · 10 ⁵ [s ⁻¹]	<i>E</i> _a = 133.4 ± 0.8 kJ/mol lg <i>A</i> = 10.81 ± 0.09
159.5	0.500 ± 0.005	Δ <i>H</i> [‡] (452.9 K) = 129.7 kJ/mol
169.8	1.17 ± 0.01	Δ <i>S</i> [‡] (452.9 K) = -49.8 J/grad · mol
180.3	2.72 ± 0.03	Δ <i>G</i> [‡] (452.9 K) = 152.2 kJ/mol
190.7	5.89 ± 0.04	
200.0	12.05 ± 0.16	

5-Acetoxy-6-methyl-1,5-heptadien (24c): Die Thermolyse von 0.1 ml **23c** in einer 20-ml-Ampulle (24 h, 200°C) ergab 0.8% **23c** und 99.2% **24c**, das durch präp. GC (wie oben) isoliert wurde. – IR (Film): 3080, 2980, 2920, 2880, 1750, 1700, 1640, 1450, 1370, 1260, 1215, 1145, 1095, 1015, 940, 915, 875 cm⁻¹. – NMR (CCl₄): δ 6.2–5.4 m (1H), 5.2–4.8 m (2H), 2.5–2.0 m (4H), 2.05 s (3H), 1.75 s (3H), 1.55 s (3H).
C₁₀H₁₈O₂ (168.2) Ber. C 71.39 H 9.59 Gef. C 71.36 H 9.53

2-Ethylthio-3,3-dimethyl-1,5-hexadien (23d): Eine Lösung von 0.34 g (5.5 mmol) Ethanthiol und 1.01 g (10 mmol) Triethylamin in 20 ml trockenem Tetrahydrofuran tropfte man bei Raumtemp. unter Argon zu der kräftig gerührten Mischung von 0.64 g (5.1 mmol) **27**, 0.95 g (5 mmol) Titan-tetrachlorid und 60 ml trockenem Tetrahydrofuran. Nach 5 h bei Raumtemp., Kurzwegdestillation i. Vak. und Einengen des Destillats über eine 30-cm-Vigreux-Kolonnen wurde **23d** durch präp. GC abgetrennt (3-m-Säule mit 20% Carbowax auf Chromosorb P, 125°C); Ausb. 0.46 g (53%). – IR (Film): 3060, 2950, 2910, 2860, 1630, 1590, 1440, 1430, 1370, 1355, 1250, 1105, 1075, 990, 905, 845, 775 cm⁻¹. – NMR (CCl₄): δ 6.1–5.3 m (1H), 5.1–4.6 m (4H), 2.70 q (*J* = 7 Hz, 2H), 2.20 d (br, *J* = 7 Hz, 2H), 1.30 t (*J* = 7 Hz, 3H), 1.15 s (6H).
C₁₀H₁₈S (170.3) Ber. C 70.51 H 10.67 Gef. C 70.65 H 10.66

Kinetik der Cope-Umlagerung von 23d: Thermolysen von **23d** in der Gasphase (Ampullen-Technik) verliefen ohne Substanzverlust und ergaben **24d** als einziges Produkt. Trotzdem waren die erhaltenen Daten wegen erheblicher Streuung nicht kinetisch auswertbar. Variationen der Ampullenvorbehandlung, der Probenmenge, des Standards und der Abschmelztechnik änderten hieran wenig. Dagegen wurden mit 10proz. Lösungen von **23d** in *n*-Dodecan (Anisol als Standard) gut reproduzierbare Ergebnisse erhalten. Um den Einfluß der Lösungsmittel-Polarität abzuschätzen, wurden auch einige Messungen in Dimethylformamid durchgeführt (*k* = 1.59 · 10⁻⁵ s⁻¹ bei 144.9°C).

T [°C]	$k \cdot 10^5$ [s ⁻¹]	$E_a = 122.1 \pm 0.2$ kJ/mol $\lg A = 10.36 \pm 0.02$
140.5	0.884 ± 0.004	ΔH^\ddagger (433.3 K) = 118.5 kJ/mol
144.9	1.290 ± 0.005	ΔS^\ddagger (433.3 K) = -58.0 J/grad · mol
149.9	1.96 ± 0.03	ΔG^\ddagger (433.3 K) = 143.6 kJ/mol
160.2	4.56 ± 0.06	in <i>n</i> -Dodecan
169.5	9.07 ± 0.12	
174.6	13.3 ± 0.2	
179.8	19.2 ± 0.3	

5-Ethylthio-6-methyl-1,5-heptadien (**24d**): Die präparative Thermolyse von **23d** (30 min, 225°C) ergab 3.4% **23d** und 96.6% **24d**, das durch präp. GC (6-m-Säule mit 20% Carbowax auf Chromosorb P, 120°C) isoliert wurde. – IR (Film): 3080, 2970, 2920, 2860, 1640, 1450, 1370, 1260, 995, 910 cm⁻¹. – NMR (CCl₄): δ 6.2–5.4 m (1H), 5.2–4.8 m (2H), 2.55 q ($J = 7$ Hz, 2H), 2.4–2.1 m (4H), 1.95 s (3H), 1.75 s (3H), 1.15 t ($J = 7$ Hz, 3H).

C₁₀H₁₈S (170.3) Ber. C 70.51 H 10.67 Gef. C 70.45 H 10.67

N-(2,2-Dimethyl-1-methylen-4-pentenyl)morpholin (**23e**): Zu 6.4 g (50 mmol) **27** und 13.05 g (0.15 mol) Morpholin in 40 ml trockenem Benzol wurden unter Stickstoff bei -10 bis -15°C 4.75 g (25 mmol) Titanetrachlorid in 28 ml Benzol langsam zugetropft, anschließend wurde mit 30 ml Benzol verdünnt und 15 min bei Raumtemp. gerührt. Nach weiteren 20 h bei 60°C wurde der Niederschlag abgesaugt und das Filtrat fraktionierend destilliert. Ausb. 4.9 g (50%), Sdp. 105°C/10 Torr. – IR (Film): 2990, 2900, 2850, 2810, 1640, 1625, 1605, 1450, 1370, 1360, 1260, 1120, 970, 920, 850 cm⁻¹. – NMR (C₆D₆): δ 6.1–5.4 m (1H), 5.2–4.7 m (4H), 3.7–3.4 m (4H), 2.6–2.4 m (4H), 2.20 d (br, $J = 6$ Hz, 2H), 1.05 s (6H).

C₁₂H₂₁NO (195.3) Ber. C 73.79 H 10.84 N 7.17 Gef. C 73.63 H 10.71 N 7.18

Kinetik der Cope-Umlagerung von 23e: Die Thermolyse von **23e** ergab drei Produkte (GC: 50-m-Kapillarsäule mit Carbowax + KOH, 120°C), die präparativ (3-m-Säule mit 20% Carbowax + KOH auf Chromosorb W, 150°C) vom Ausgangsmaterial, aber nicht voneinander getrennt werden konnten. Die saure Hydrolyse (2 N HCl/Ether, Raumtemp.) der Produkte lieferte ausschließlich 2-Methyl-6-hepten-3-on (**32**), so daß sie als **24e** (Hauptprodukt) und *Z*- bzw. *E*-**31** zugeordnet wurden (Synthese s.u.). Die kinetischen Messungen erfolgten in Ampullen mit 2:1-Mischungen von **23e** und *n*-Nonan. Zur Auswertung wurden **24e** und **31** zusammengefaßt.

T [°C]	$k \cdot 10^5$ [s ⁻¹]	$E_a = 135.3 \pm 0.8$ kJ/mol $\lg A = 10.61 \pm 0.09$
180.0	1.00 ± 0.01	ΔH^\ddagger (473.4 K) = 131.5 kJ/mol
190.0	2.13 ± 0.02	ΔS^\ddagger (473.4 K) = -54.0 J/grad · mol
200.1	4.61 ± 0.05	ΔG^\ddagger (473.4 K) = 157.1 kJ/mol
210.0	9.59 ± 0.05	
215.3	13.4 ± 0.1	
220.4	18.6 ± 0.2	

N-(1-Isopropyliden-4-pentenyl)morpholin (**24e**) und *N-(1-Isopropyl-1,4-pentadienyl)morpholin* (**31**): Die Darstellung von 2-Methyl-6-hepten-3-on (**32**) aus Isobuttersäure-methylester und Vinylmagnesiumchlorid ist beschrieben⁵³). Wir erhielten **32** in besserer Ausbeute durch Addition von 3-Butenylmagnesiumbromid an Isobutyraldehyd (75%) und anschließende Oxidation mit Pyridinium-chlorochromat³⁴) (vgl. **27**) (84%). Die Umsetzung von **32** mit Morpholin nach der Vorschrift für **23e** ergab mit 45% Ausb. ein Gemisch (Sdp. 111–115°C/12 Torr) von 77% **24e** mit zwei weiteren Komponenten (12 und 11%), die im GC mit den Nebenprodukten der Cope-Umlagerung von **23e** übereinstimmten. Eine präparative Trennung gelang nicht. Die Konstitution

des Hauptprodukts **24e** folgt aus dem NMR-Spektrum (C_6D_6) des Gemischs: δ 6.1 – 5.4 m (1H), 5.2 – 4.8 m (2H), 3.7 – 3.5 m (4H), 2.6 – 2.4 m (4H), 2.3 – 2.1 m (4H), 1.75 s (3H), 1.55 s (3H). Für die Konstitution **31** der Nebenprodukte sprechen zwei Dubletts ($J = 7$ Hz) bei δ 1.05 und 0.95, die den Isopropylgruppen der *Z,E*-Isomeren zuzuordnen sind.

- 1) ^{1a)} A. C. Cope und E. M. Hardy, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 441 (1940). – ^{1b)} Übersicht: S. J. Rhoads und R. N. Rawlins, *Org. React.* **22**, 1 (1975).
- 2) W. v. E. Doering, V. G. Toscano und G. H. Beasley, *Tetrahedron* **27**, 5299 (1971).
- 3) W. v. E. Doering und W. R. Roth, *Tetrahedron* **18**, 67 (1962).
- 4) R. K. Hill und N. W. Gilman, *Chem. Commun.* **1967**, 619.
- 5) M. J. Goldstein und M. S. Benzon, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5119, 7147 (1972).
- 6) R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 781 (1969).
- 7) ^{7a)} M. J. S. Dewar und L. E. Wade jr., *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 290 (1973); **99**, 4417 (1977). – ^{7b)} M. J. S. Dewar, G. P. Ford, M. L. McKee, H. S. Rzepa und L. E. Wade, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5069 (1977).
- 8) R. Wehrli, D. Belluš, H. J. Hansen und H. Schmid, *Chimia* **30**, 416 (1976); *Helv. Chim. Acta* **60**, 1325 (1977).
- 9) J. J. Gajewski und N. D. Conrad, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6268 (1978); **101**, 6693 (1979).
- 10) F. Scheidt und W. Kirmse, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 716.
- 11) J. M. Simpson und H. G. Richey jr., *Tetrahedron Lett.* **1973**, 2545; H. G. Richey jr. und D. W. Shull, ebenda **1976**, 575.
- 12) W. Kirmse und H. R. Murawski, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 122.
- 13) L. W. Butz, E. W. J. Butz und A. M. Gaddis, *J. Org. Chem.* **5**, 171 (1940).
- 14) H. M. Frey und R. K. Solly, *Trans. Faraday Soc.* **64**, 1858 (1968).
- 15) J. Hine und N. W. Flachskam, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 1179 (1973).
- 16) N. L. Allinger, J. A. Glaser, H. E. Davis und D. W. Rogers, *J. Org. Chem.* **46**, 658 (1981).
- 17) N. L. Allinger und L. A. Freiberg, *J. Org. Chem.* **31**, 804 (1966).
- 18) J. A. Hirsch, *Top. Stereochem.* **1**, 199 (1967).
- 19) J. Wiemann, *Ann. Chim. (Paris)* [11] **5**, 267 (1936).
- 20) M. Gianni, J. Saavedra, R. Myhalyk und K. Wursthorn, *J. Phys. Chem.* **74**, 210 (1970).
- 21) P. Y. Johnson, I. Jacobs und D. J. Kerkman, *J. Org. Chem.* **40**, 2710 (1975).
- 22) H. J. Schneider, W. Freitag und E. Weigand, *Chem. Ber.* **111**, 2656 (1978).
- 23) R. P. Lutz, S. Bernal, R. J. Boggio, R. O. Harris und M. W. McNicholas, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3985 (1971).
- 24) R. P. Lutz und H. A. J. Berg, *J. Org. Chem.* **45**, 3915 (1980).
- 25) W. Kirmse und M. Kapps, *Chem. Ber.* **101**, 1004 (1968).
- 26) H. Kwart und N. A. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 6064 (1970); **99**, 3441 (1977).
- 27) Übersicht: S. H. Pine, *Org. React.* **18**, 403 (1970).
- 28) K. P. Klein, D. N. Van Eenam und C. R. Hauser, *J. Org. Chem.* **32**, 1155 (1967).
- 29) H. M. Frey und R. K. Solly, *Trans. Faraday Soc.* **65**, 1372 (1969).
- 30) H. O. House, C.-C. Chu, W. V. Philipp, T. S. B. Sayer und C.-C. Yau, *J. Org. Chem.* **42**, 1709 (1977).
- 31) R. Gelin, S. Gelin und C. Deshayes, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 2153.
- 32) H. K. Diel und K. C. Brannock, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1273.
- 33) Z. Dillenberger, H. Schmid und H. J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* **61**, 1856 (1978).
- 34) E. J. Corey und J. W. Suggs, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2647.
- 35) H. O. House, D. S. Crumrine, A. Y. Teranishi und H. D. Olmstead, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 3310 (1973).
- 36) T. Mukaiyama und K. Saigo, *Chem. Lett.* **1973**, 479.
- 37) W. A. White und H. Weingarten, *J. Org. Chem.* **32**, 213 (1967).
- 38) W. L. F. Amarego, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 986.
- 39) E. Taskinen, *J. Chem. Thermodyn.* **5**, 783 (1973).
- 40) J. L. Jensen, *Prog. Phys. Org. Chem.* **12**, 189 (1976).
- 41) J. Hine und N. W. Flachskam, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 1179 (1973); J. Hine, *Structural Effects on Equilibria in Organic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1975, Section 8-3; J. Hine, S.-M. Linden, A. Wang und V. Thiagarajan, *J. Org. Chem.* **45**, 2821 (1980).

- 42) *J. A. Berson* und *M. Jones jr.*, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 5017 (1964); *A. Viola* und *L. A. Levasseur*, ebenda **87**, 1150 (1965).
- 43) *A. Viola*, *J. H. MacMillan*, *R. J. Proverb* und *B. L. Yates*, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 936.
- 44) *D. A. Evans* und *A. M. Golob*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 4765 (1975).
- 45) *D. Hasselmann* und *H. Upadek*, *J. Am. Chem. Soc.* (im Druck); *H. Upadek*, Dissertation, Univ. Bochum 1977.
- 46) *B. K. Bandlish*, *A. W. Garner*, *M. L. Hodges* und *J. W. Timberlake*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 5856 (1975).
- 47) *W. Kirmse* und *P. Sandkühler*, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1394.
- 48) *A. Bader* und *F. Weiss*, US-Pat. 3944591 (16. März 1976) [Chem. Abstr. **85**, P 5194f (1976)].
- 49) *F. B. La Forge*, *N. Green* und *W. A. Gersdorff*, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 3707 (1948).
- 50) *J. C. H. Hwa* und *H. Sims*, *Org. Synth.*, Coll. Vol. V, 608 (1973).
- 51) *Y. Negi*, *S. Harada* und *O. Ishizuka*, *J. Polym. Sci. A-1*, **5**, 1951 (1967).
- 52) *N. A. Le Bel*, *M. E. Post* und *J. J. Whang*, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3759 (1964).
- 53) *N. Boccara* und *P. Maitte*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1972**, 1448.

[394/81]