

Rotationsbarrieren gespannter Olefine

William v. E. Doering*^a, Wolfgang R. Roth*^b, Frank Bauer^b, Rolf Breuckmann^b, Thomas Ebbrecht^b, Matthias Herbold^b, Rainer Schmidt^b, Hans-Werner Lennartz^b, Dieter Lenoir*^c und Roland Boese*^d

Department of Chemistry, Harvard University^a,
Cambridge, Massachusetts 02138, U.S.A.

Fakultät für Chemie der Universität Bochum^b,
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Lehrstuhl für ökologische Chemie und Geochemie^c,
Postfach 101251, D-8580 Bayreuth

Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule^d,
Universitätsstr. 5–7, D-4300 Essen 1

Eingegangen am 8. Dezember 1988

Key Words: Rotational barriers / Olefins, strained / Heat of hydrogenation / Force-field calculation

Für die Olefine 1–8 wurde durch Hydrierwärme-Messung bzw. Kraftfeld-Rechnung die Bildungsenthalpie der Grundzustände und durch kinetische Analyse der geometrischen Isomerisierung die der Übergangszustände ermittelt. Die um fast 30 kcal/mol variierenden Rotationsenthalpien lassen sich mit einer einheitlichen, vom Substitutionsgrad unabhängigen Torsionsbarriere (65.9 ± 0.9 kcal/mol) beschreiben, wenn um die sterischen Energiebeiträge der Grund- und Übergangszustand korrigiert wird.

Rotational Barriers of Strained Olefines

For the olefins 1–8 heats of formation have been derived from heats of hydrogenation and force-field calculations, respectively. From the kinetics of their geometrical isomerisation the corresponding values for the transition states were obtained. The rotational barriers, which vary by nearly 30 kcal/mol, can be described by a unique torsional potential (65.9 ± 0.9 kcal/mol), which is independent of the degree of substitution, if a correction is made for the steric energy contribution in the ground- and transition-states.

Die Rotationsbarriere der olefinischen Doppelbindung ist eine Größe, die für die Organische Chemie von grundlegender synthetischer, thermochemischer sowie theoretischer Bedeutung ist. Unser Kenntnisstand basiert hier im wesentlichen auf Experimenten der 50er Jahre, die vor allem von Rabinovitch¹⁾ durchgeführt wurden. Im Hinblick auf die hohen Reaktionstemperaturen ($> 500^\circ\text{C}$) waren die Untersuchungen von vielen Nebenreaktionen begleitet und gaben später Anlaß zu erneuter Analyse mit Hilfe der Stoßrohr-Technik. Hierbei wurden substantiell höhere Werte erhalten²⁾.

Nachdem wir heute in der Lage sind, sterische Effekte mit Hilfe von Kraftfeld-Rechnungen adäquat zu beschreiben³⁾, eröffnet sich ein neuer Zugang zu dem Problem: Es sollte möglich sein, die geometrische Isomerisierung sterisch gehinderter Olefine unter konventionellen Bedingungen mit hoher Präzision zu bestimmen und nach Korrektur um die sterischen Effekte von Grund- und Übergangszustand die intrinsische Torsionsbarriere zu berechnen. Diese Überlegung war der Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit.

Sterische Faktoren sind wiederholt für die teilweise sehr unterschiedlichen Rotationsbarrieren von Olefinen verantwortlich gemacht worden, ohne daß bis heute eine quantitative Analyse dieser Beziehung vorliegt. Die Untersuchung dieses Zusammenhangs ist eine unerläßliche Grundlage für die obige Fragestellung, wobei besonderes Interesse der Frage gilt, ob eine lineare Beziehung zwischen diesen Größen besteht. Stillschweigend wird im allgemeinen unterstellt,

daß die Reaktion stets den Pfad niedrigster Enthalpie geht. Denkbar wäre, daß bei hoch gespannten Systemen aus Entropie-Gründen auch Reaktionskanäle mit höherer Aktivierungsenthalpie populiert werden. Auch der Substitutionsgrad wird häufig in Zusammenhang mit der Höhe der Rotationsbarriere gebracht, wobei unklar ist, ob diese Beziehung nur durch die sterischen Effekte der Substituenten bedingt sind, oder ob es sich hier um einen Effekt sui generis handelt. Der Fragestellung entsprechend werden in dieser Arbeit nur Kohlenwasserstoffe mit isolierten Doppelbindungen betrachtet, also Systeme, in denen die elektronischen Effekte vernachlässigbar klein und darüber hinaus vergleichbar sind.

1. Substrate

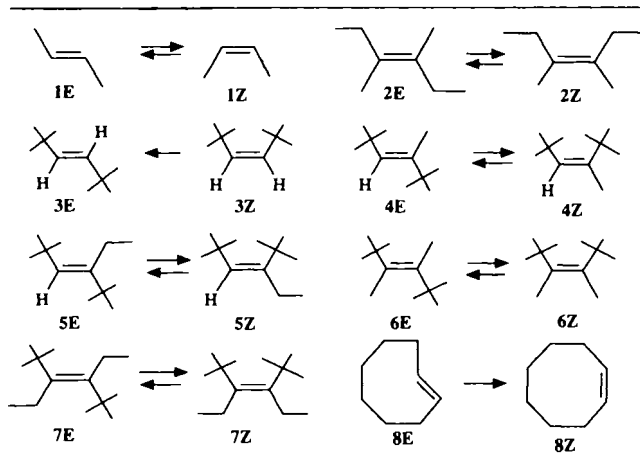
In Tab. 1 sind die Systeme zusammengestellt, die in dieser Arbeit analysiert werden. Von diesen waren 4, 5 und 7Z unbekannt. Ihre Darstellung gelang in allen Fällen durch McMurry-Reaktion⁴⁾ aus den entsprechenden Carbonylverbindungen. Ihre spektroskopischen Eigenschaften stimmen mit den Erwartungen überein (s. exp. Teil).

2. Grundzustände

2.1. Bildungsenthalpien

Nur für 2-Buten (1), 3E und 8Z waren Bildungsenthalpien bekannt, für alle übrigen Systeme wurden sie Kraftfeld-Rechnungen entnommen oder durch Hydrierwärme-Messungen ermittelt. Das hierzu verwendete Kalorimeter, die Meßtech-

Tab. 1. In dieser Arbeit analysierte geometrische Isomerisierungen



nik sowie die Genauigkeit der Methode sind in Lit.⁴⁾ beschrieben, die Daten der einzelnen Messungen in Tab. 23 zusammengestellt.

Die Bildungsenthalpie der bei der Hydrierung anfallenden Alkane war nicht in allen Fällen bekannt. Für das Hydrierprodukt von 3 wurde sie über die Bildungsenthalpie von 3E und dessen Hydrierwärme berechnet, bei 7E Kraftfeld-Rechnungen entnommen, so daß die für 7E ermittelte Bildungsenthalpie nur einen bedingt experimentellen Charakter besitzt, wobei die hohe Zuverlässigkeit von Kraftfeld-Rechnungen bei gesättigten Kohlenwasserstoffen diesen Werten jedoch ein hohes Maß an Glaubwürdigkeit gibt.

In Tab. 2 sind die ermittelten Hydrierwärmern, die hieraus abgeleiteten sowie die berechneten Bildungsenthalpien zusammengestellt. Die für 4–7 ermittelten Enthalpiedifferen-

Tab. 2. Hydrierwärmern und Bildungsenthalpien der Olefine 1–8 in kcal/mol

Substanz	Hydrierwärme - Messungen		$\Delta H_f^\circ(\text{g})$		
	$-\Delta H_H$	Produkt der Hydrierung	$\Delta H_f^\circ(\text{g})$	exp.	ber. ^{a)}
1Z				-1.86 ⁵⁾	-1.58
1E				-2.99 ⁵⁾	-2.99
2Z					-26.62
2E					-26.62
3Z	37.7 ^{b)}	2,2,5,5-Tetramethylhexan	-68.0	-30.3	-30.92
3E	28.1 ^{c)}	2,2,5,5-Tetramethylhexan	-68.0	-39.9 ⁶⁾	-40.76
4Z					-33.62
4E					-41.96
5Z					-36.57
5E					-44.85
6Z	43.67	rac-2,3-Di-tert.-butylbutan 11	-73.10 ^{a)}	-29.43	-28.79
6E	37.36	rac-2,3-Di-tert.-butylbutan 11	-73.10 ^{a)}	-35.74	-35.79
7Z					-34.05
7E	38.09	rac-3,4-Di-tert.-butylhexan 12	-78.31 ^{a)}	-40.22	-40.60
8Z	24.3 ^{d)}	Cyclooctan 13	-29.73 ⁵⁾	-5.43 ⁷⁾	-5.90
8E	34.1 ^{e)}	Cyclooctan 13	-29.73 ⁵⁾	4.37	5.78 ⁸⁾

^{a)} Kraftfeld-Werte (MM2)³⁾. — ^{b)} 36.2 kcal/mol⁷⁾. — ^{c)} 26.9 kcal/mol⁷⁾. — ^{d)} 23.2⁵⁾; 23.4 kcal/mol⁸⁾. — ^{e)} 34.4⁹⁾; 32.4 kcal/mol¹⁰⁾. — ^{f)} -6.45 kcal/mol³⁾. — ^{g)} $\Delta H_f^\circ \text{ 8E} - \Delta H_f^\circ \text{ 8Z} = 11.3 \text{ kcal/mol}^{11)$.

zen der Isomeren stimmen sehr gut mit den aus Gleichgewichtsmessungen (s. Kap. 3) abgeleiteten Werten überein.

2.2. Geometrien

Die in den Bildungsenthalpien sichtbar werdende sterische Belastung der Olefine 1–8 manifestiert sich auch in der Geometrie. In Tab. 3 sind die Spannungsenergien den jeweiligen Torsionswinkeln der Doppelbindung gegenüber gestellt. Um die Konsistenz zu wahren, wurde bei der Berechnung der Spannungsenergie von den berechneten Bildungsenthalpien (Tab. 2) ausgegangen. Die spannungsfreien Referenzmoleküle wurden aus Benson-Inkrementen¹²⁾ aufgebaut.

In Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden¹³⁾ liefern Kraftfeld-Rechnungen für 2-Buten auch in der *cis*-Konformation eine planare Geometrie.

Bei 3Z sind die Aussagen der Kraftfeld-Rechnungen divergierend. Ermer¹⁴⁾ hatte eine Verdrillung der Doppelbindung von 5° angegeben, während mit dem MM2-Kraftfeld eine planare Struktur erhalten wird (s. Tab. 3). Wie die Kristallstruktur (Abb. 1, Tab. 24 und 26) ausweist, ist das Molekül mindest im Kristall nicht verdrillt. Die sterische Behinderung der *tert*-Butylgruppen wird vorrangig durch Aufweiten der Bindungswinkel an der Doppelbindung auf 136.4° (MM2: 135.2°) abgebaut.

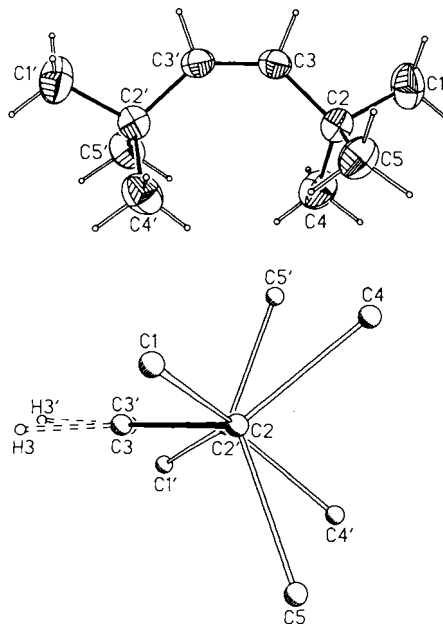


Abb. 1. Kristallstruktur von 3Z

Auch bei 6Z bestehen Diskrepanzen zwischen der von Ermer¹⁴⁾ und dem MM2-Kraftfeld berechneten Geometrie. Wie die Kristallstruktur zeigt (s. Abb. 2, Tab. 25 und 27) liegt die tatsächliche Geometrie zwischen den berechneten Werten. Gemäß MM2-Kraftfeld liegt das aus den Daten der Kristallstruktur abgeleiteten Molekül um 2.0 kcal/mol über dem Grundzustand.

Detaillierte Untersuchungen liegen zur Struktur des *trans*-Cyclooctens vor^{15,16)}. Nicht überraschend ist, daß die Geo-

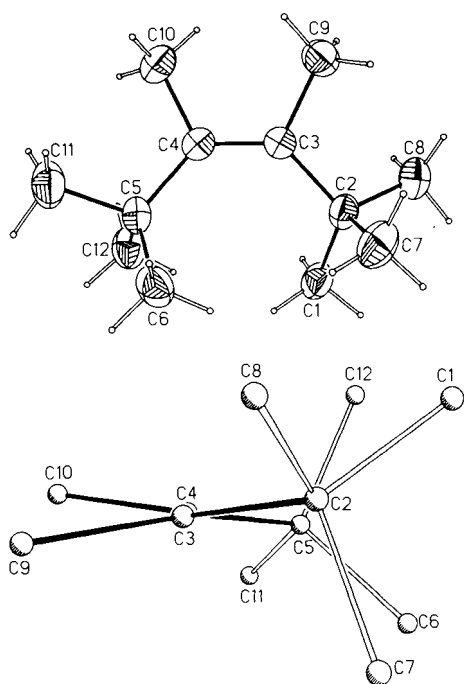


Abb. 2. Kristallstruktur von 6Z

metrie mit dem „self-consistent“-Kraftfeld¹⁶⁾ hervorragend beschrieben wird, da *trans*-Cycloocten hier in die Parame- trisierung einging. Das MM2-Kraftfeld zeigt kleinere Ab- weichungen (s. Tab. 3), wobei diese Differenzen in Bezug auf die Energie jedoch nur 0.71 kcal/mol ausmachen.

Tab. 3. Spannungsenergien und Geometrien der Olefine 1–8

Sub- stanz	ΔH_{Span} [kcal/mol]	Torsionswinkel der Doppelbindung [°] : $C_n \begin{matrix} \diagup \\ A \end{matrix} C_{n+1} = C_{n+2} \begin{matrix} \diagdown \\ B \end{matrix} C_{n+3}$					
		$C_n \cdot C_{n+1} = C_{n+2} \cdot C_{n+3}$		$C_n \cdot C_{n+1} = C_{n+2} \cdot B$		$A \cdot C_{n+1} = C_{n+2} \cdot B$	
		exp.	ber.	exp.	ber.	exp.	ber.
1Z	1.40	0.0 ¹³⁾	0.0 ^{j)}		180.0 ^{j)}	0.0 ¹³⁾	0.0 ^{j)}
1E	-0.01		180.0 ^{j)}		0.0 ^{j)}		180.0 ^{j)}
2Z	3.96		-2.3		177.5		-2.7
2E	3.96		179.8		-1.3		180.0
3Z	9.02	0.2	-0.8 ⁴⁾	-180.0	-179.9	0.0	0.9
3E	-0.82		-179.9		0.0		179.8
4Z	14.65		0.4		-179.1		-3.3
4E	6.31		179.8		-0.2		178.1
5Z	16.65		-0.2		-179.5		-4.2
5E	8.37		175.5		-2.0		-176.3
6Z	27.81	15.7	8.1 ^{b)}	-164.0	-168.3	16.4	15.3 ^{c)}
6E	20.81		172.9 ^{d)}		-9.3		168.6 ^{e)}
7Z	32.45		5.5		-177.6		-0.7
7E	25.90		-179.9		-2.3		-179.7
8Z	6.24		-1.2		176.5		0.3
8E	17.92	136.0 ¹⁷⁾ 137.7 ¹⁵⁾	145.3 ^{f)}	-21.3 ¹⁷⁾ -15.2 ¹⁵⁾	-12.9 ^{g)}	-181.4 ¹⁷⁾ -185.7 ¹⁵⁾	-171.0 ^{h)}

a) 5.1¹⁴⁾, — b) 22.0¹⁴⁾, — c) 25.0¹⁴⁾, — d) 161.4¹⁴⁾, — e) 154.8¹⁴⁾, —
f) 138.0¹⁵⁾, 136.0¹⁸⁾, — g) -19.8¹⁵⁾, — h) -184.4¹⁵⁾, — i) Siehe auch Lit.¹⁴⁾.

3. Übergangszustände

3.1. Experimentelle Bildungsenthalpien

Die experimentellen Bildungsenthalpien der Übergangszustände wurden mit Hilfe kinetischer Messungen aus den zuvor bestimmten Grundzustandswerten (s. Tab. 2) abgeleitet. Die Ergebnisse sind in Tab. 19 zusammengestellt. Die kinetischen Messungen wurden in der Gasphase durchgeführt, wobei die Apparatur sowie die Meßtechnik gleich der in Lit.¹⁹⁾ war. Bei den nichtgespannten Olefinen sind Reaktionstemperaturen > 400 °C erforderlich, die nicht zu unterdrückende Wandkatalysen bedingen. Bei diesen Systemen wurden die Messungen daher mit der „Single-Pulse“-Stoßrohr-Technik durchgeführt, die katalysefreie Hochtemperatur-Reaktionen zuläßt. Das verwendete Stoßrohr und die Meßtechnik sind im Kap. 5.4 beschrieben.

3.1.1. 1Z \rightleftharpoons 1E

Die Kinetik der geometrischen Isomerisierung von 1Z \rightleftharpoons 1E ist wiederholt untersucht worden (s. Tab. 5), wobei übereinstimmend bei höheren Substratkonzentrationen ein Abfall der Aktivierungsenthalpie beobachtet wurde, der mit einem konkurrierenden bimolekularen Mechanismus über 1,4-Diyle erklärt wurde. Unter konventionellen Gasphasenbedingungen wird weiter eine konkurrierende Polymerenbildung beobachtet, die der Anlaß war, die Reaktion auch mit der Stoßrohr-Technik zu untersuchen. Aber auch diese Ergebnisse sind uneinheitlich, was uns veranlaßt hat, diese Messungen zu wiederholen, wobei wir die Cycloreversion des Cyclohexens als Referenz^{20a)} verwendet haben. Unter unseren Bedingungen ist 1,3-Butadien praktisch das einzige Nebenprodukt (max. 10%), das ausgehend von Z- und E-Isomeren jedoch gleich schnell gebildet wird²¹⁾ und daher die Messung der geometrischen Isomerisierung nicht beeinträchtigt. Bei der Auswertung wurde bezüglich der Gleichgewichtslage von dem für jede Temperatur berechneten Literaturwert²²⁾ ausgegangen. Die Temperaturabhängigkeit der zwischen 784 und 915 °C ermittelten Geschwindigkeitskonstanten (s. Tab. 4) läßt sich durch die Arrhenius-Gleichung (1) beschreiben, wobei die Fehlerangaben, wie bei allen Fehlern in dieser Arbeit, sich auf eine Vertrauensgrenze von 95% beziehen.

$$k_{1Z,1E} = (1.9 \pm 0.7) \cdot 10^{14} \exp[-(64.9 \pm 2.1) \text{ kcal}/RT] \text{ s}^{-1} \quad (1)$$

Tab. 4. Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung 1Z \rightarrow 1E

Temp °C	784	787	810	814	838	843	856	871	873
$k_{1Z,1E}$	6.93	8.54	16.4	15.8	35.6	35.4	49.0	74.8	76.0
Temp °C	883	887	889	908	916				
$k_{1Z,1E}$	111.	111.	117.	192.	232.				

Die obigen Ergebnisse stimmen sehr gut mit den Werten von Bauer²¹⁾ überein, unterscheiden sich jedoch deutlich von den gegen die gleiche Referenz gemessenen neueren Daten

von Jeffers^{2b)}. Die Differenz hat ihre Ursache jedoch ausschließlich in der unterschiedlichen Art der Auswertung. Jeffers war von einer Gleichgewichtskonstanten $K = 1$ und einem älteren Wert für die Referenzreaktion^{20b)} ausgegangen. Korrigiert man um diese Effekte, dann kommt man auch hier zu exakt übereinstimmenden Ergebnissen (Tab. 5).

Tab. 5. Aktivierungsparameter der Isomerisierung $1Z \rightarrow 1E$

E_a [kcal/mol]	$\log A$ [s ⁻¹]	Druck [Torr]	Methode	Lit.
62.8	13.75	2	konven.	1; 23
59.7	13.23	50	konven.	23
51.2	13.48	100	konven.	1
65.0	14.54	∞	Stoßrohr	21
61.0	13.38	∞	Stoßrohr	2a
66.2	14.62	∞	Stoßrohr	2b
64.9	14.28	∞	Stoßrohr	diese Arbeit

3.1.2. $2Z \rightleftharpoons 2E$

Die Analyse wurde wieder mit der „Single-Pulse“-Stoßrohr-Technik durchgeführt. Die Temperaturbestimmung erfolgte komparativ mit Cycloheptatrien als Referenz. Die geometrische Isomerisierung ist hier von konkurrierenden Fragmentierungen begleitet, die mit steigender Temperatur zunehmen und den Temperaturbereich stark einschränken. Da das Ausmaß der Nebenreaktionen ausgehend vom *cis*- und *trans*-Isomeren gleich war, wurden diese Prozesse bei der Auswertung ignoriert. Bei der Auswertung wurde entsprechend der Bildungsenthalpie der Isomere (s. Tab. 2) von einer Gleichgewichtskonstante $K = 1$ ausgegangen. Die Temperaturabhängigkeit der zwischen 702 und 775°C ermittelten Geschwindigkeitskonstanten (Tab. 6) läßt sich durch die Arrhenius-Gleichung (2) beschreiben.

$$k_{2Z,2E} = k_{2E,2Z} = (2.2 \pm 2.7) \cdot 10^{14} \exp[-(61.4 \pm 1.3) \text{kcal}/RT] \text{ s}^{-1} \quad (2)$$

Tab. 6. Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung $2Z \rightarrow 2E$

Temp °C	714.4	716.4	716.6	721.0	729.9	747.7	748.0	752.8
$k_{2E,2Z}$	5.842	5.939	6.396	7.076	9.119	15.16	14.90	18.11
Temp °C	757.9	761.5	770.0	773.5	774.8	775.0		
$k_{2E,2Z}$	20.80	23.15	31.52	35.23	35.58	34.04		
Temp °C	702.6	713.3	722.6	722.9	731.7	736.6	745.8	755.8
$k_{2Z,2E}$	4.113	5.916	7.621	7.343	9.647	12.06	15.02	20.37
Temp °C	763.1	764.1	767.1	770.1	773.4	775.4		
$k_{2Z,2E}$	25.47	26.23	28.58	33.24	33.65	36.94		

3.1.3. $3Z \rightarrow 3E$

Im Hinblick auf die Gleichgewichtslage (s. Tab. 2) läßt sich die geometrische Isomerisierung von **3** nur ausgehend vom *Z*-Isomeren untersuchen. Auch diese Reaktion konnte wegen der nicht zu unterdrückenden Wandkatalyse mit konventionellen Methoden nicht verfolgt werden und wurde daher wieder mit der „Single-Pulse“-Technik untersucht. Die Temperaturbestimmung erfolgte hier sowohl komparativ mit Cycloheptatrien als Referenz, als auch durch Absolutmessung. Auch hier ist die geometrische Isomerisierung von Nebenreaktionen begleitet, die ausgehend vom *cis*- und *trans*-Isomeren ein praktisch gleiches Ausmaß haben und bei der Auswertung deswegen ignoriert wurden. Die Temperaturabhängigkeit der zwischen 488 und 799°C ermittelten Geschwindigkeitskonstanten (s. Tab. 7) können durch die Arrhenius-Gleichungen (3a) (komparative Messung) bzw. (3b) (absolute Temperaturbestimmung) beschrieben werden.

$$k_{3Z,3E} = (1.4 \pm 0.2) \cdot 10^{14} \exp[-(55.1 \pm 0.4) \text{kcal}/RT] \text{ s}^{-1} \quad (3a)$$

$$k_{3Z,3E} = (1.3 \pm 0.6) \cdot 10^{14} \exp[-(54.4 \pm 0.7) \text{kcal}/RT] \text{ s}^{-1} \quad (3b)$$

Tab. 7. Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung $3Z \rightarrow 3E$

a) aus komparativen Temperaturmessungen:

Temp. °C	693.1	707.9	707.9	730.8	732.4	734.1	745.2
$k_{3Z,3E}$	48.20	74.95	73.65	141.0	149.7	152.5	207.6
Temp. °C	755.2	764.6	771.7	772.1	773.7	799.1	
$k_{3Z,3E}$	272.4	349.9	415.8	413.9	440.3	824.5	

b) aus absoluten Temperaturmessungen:

Temp. °C	585	589	605	606	608	608	609	611	617	
$k_{3Z,3E}$	1.56	1.70	3.37	4.15	3.20	4.15	3.59	4.69	4.68	
Temp. °C	618	619	620	624	626	629	631	632	645	649
$k_{3Z,3E}$	4.82	5.91	5.08	5.97	6.06	7.58	9.30	8.44	14.7	15.2
Temp. °C	654	655	655	668	670	676	678	680	684	
$k_{3Z,3E}$	17.6	19.0	17.9	30.3	34.8	40.9	36.3	38.7	39.0	
Temp. °C	685	685	686	687	689	699	705	733	735	
$k_{3Z,3E}$	51.2	38.7	49.4	45.0	51.1	66.8	89.1	158.	170.	

3.1.4. $4E \rightleftharpoons 4Z$

Meßbare Gleichgewichtskonzentrationen von **4Z** können nur bei Temperaturen $> 370^\circ\text{C}$ beobachtet werden, was die Gleichgewichtsmessung auf einen relativ engen Temperaturbereich beschränkt. Aufgrund der in Tab. 8 aufgelisteten Werte ergibt sich der Enthalpieunterschied zwischen den geometrischen Isomeren zu 8.3 kcal/mol, was mit dem berechneten Wert (s. Tab. 2) übereinstimmt.

Die Geschwindigkeitskonstante der Umlagerung $4Z \rightarrow 4E$ wurde konventionell in der Gasphase bei neun Tempe-

raturen zwischen 318 und 393°C ermittelt. Die unter Zugrundelegung obiger Gleichgewichtsdaten ermittelten Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung sind in Tab. 9 zusammengestellt. Ihre Temperaturabhängigkeit wird durch die Arrhenius-Gleichung (4) beschrieben. Die hieraus abgeleiteten Aktivierungsparameter finden sich in Tab. 19.

$$\Delta H (396^\circ\text{C}) = (-)8.3 \pm 1.2 \text{ kcal/mol};$$

$$\Delta S (396^\circ\text{C}) = 1.7 \pm 0.5 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}$$

Tab. 8. Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes $4Z \rightleftharpoons 4E$

Temp. °C	369.2	379.6	408.9	429.0
K	1615	1440	1078	930

Tab. 9. Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung $4Z \rightarrow 4E$

Temp. °C	318.7	327.9	337.7	347.4	356.6	366.2	374.7	384.7	393.7
$k_{4Z,4E} \times 10^5 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	4.149	7.949	15.73	29.87	54.06	98.12	168.3	297.9	507.0

$$k_{4Z,4E} = (1.5 \pm 0.2) \cdot 10^{14} \exp[-(50.2 \pm 0.2)\text{kcal}/RT] \text{ s}^{-1} \quad (4)$$

3.1.5. $5E \rightleftharpoons 5Z$

Auch hier waren die Gleichgewichtsmessungen auf einen engen Temperaturbereich (390–430°C) beschränkt und im Hinblick auf die extrem kleine Gleichgewichtskonzentration von $5Z$ nur abschätzend möglich. Die Daten der Messungen sind in Tab. 10 zusammengestellt. Die resultierenden Enthalpiedifferenzen stimmen auch hier befriedigend mit den berechneten Werten (8.4 vs. 8.3 kcal/mol) überein.

$$\Delta H (412^\circ\text{C}) = (-)8.4 \pm 1.8 \text{ kcal/mol};$$

$$\Delta S (412^\circ\text{C}) = (-)1.4 \pm 0.6 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}$$

Tab. 10. Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes $5Z \rightleftharpoons 5E$

Temp. °C	390.0	409.9	420.1	430.2
K	289.9	241.8	216.3	203.1

Für acht Temperaturen zwischen 338 und 401°C wurden mit obigen Gleichgewichtswerten die in Tab. 11 aufgelisteten Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung für die Umlagerung $5Z \rightarrow 5E$ ermittelt. Ihre Temperaturabhängigkeit läßt sich durch die Arrhenius-Gleichung (5) beschreiben. Die resultierenden Aktivierungsparameter finden sich in Tab. 19. Im Hinblick auf die extreme Gleichgewichtslage hat die nur abschätzend bestimmte Reaktionsenthalpie hier, wie auch bei der Umlagerung $4Z \rightarrow 4E$, praktisch keinen Einfluß auf die Genauigkeit der Werte.

Tab. 11. Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung $5Z \rightleftharpoons 5E$

Temp. °C	337.6	347.6	357.1	366.5	372.2	381.8	391.6	400.5
$k_{5Z,5E} \times 10^5 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	15.34	29.60	53.76	97.28	143.0	242.4	432.4	722.6

$$k_{5Z,5E} = (1.2 \pm 0.5) \cdot 10^{14} \exp[-(50.1 \pm 0.5)\text{kcal}/RT] \text{ s}^{-1} \quad (5)$$

3.1.6. $6E \rightleftharpoons 6Z$

Abschätzende Werte für die Umlagerung von 6 in Lösung waren bereits von Gano, Lenoir et al.²⁴ ermittelt worden. Wir haben die Reaktion nunmehr in der Gasphase analysiert. Aus der zwischen 250 und 420°C ermittelten Gleichgewichtslage (s. Tab. 12) ergibt sich eine Reaktionsenthalpie, die sehr gut mit dem aus Hydrierwärmemessungen stammenden Wert (s. Tab. 2) übereinstimmt (6.5 vs. 6.3 kcal/mol).

$$\Delta H (335^\circ\text{C}) = (-)6.5 \pm 0.1 \text{ kcal/mol};$$

$$\Delta S (335^\circ\text{C}) = (-)0.4 \pm 0.02 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}$$

Tab. 12. Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes $6Z \rightleftharpoons 6E$

Temp. °C	249.1	259.0	269.1	279.1	289.0	298.8	309.1	319.1	329.4
K	644.4	560.5	506.4	442.9	402.2	368.3	328.9	300.8	266.8

Temp. °C	339.5	349.3	358.3	369.6	379.8	389.3	399.0	409.5	419.2
K	247.2	222.4	213.3	196.1	179.3	169.2	157.4	146.6	138.1

Für acht Temperaturen zwischen 199 und 270°C wurde unter Zugrundelegung der obigen Gleichgewichtswerte Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung für die Umlagerung $6Z \rightarrow 6E$ ermittelt (s. Tab. 13), deren Temperaturabhängigkeit sich durch die Arrhenius-Gleichung (6) ausdrücken läßt. Die aus Gl. (6) sich ergebenden Aktivierungsparameter sind in Tab. 19 aufgeführt.

Tab. 13. Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung $6Z \rightarrow 6E$

Temp. °C	269.3	258.9	249.2	239.0	228.8	218.7	208.9	198.7
$k_{6Z,6E} \times 10^4 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	188.4	92.60	46.23	21.79	10.04	4.450	1.966	0.807

$$k_{6Z,6E} = (1.3 \pm 0.1) \cdot 10^{14} \exp[-(39.3 \pm 0.1)\text{kcal}/RT] \text{ s}^{-1} \quad (6)$$

3.1.7. $7Z \rightleftharpoons 7E$

Die kinetischen Messungen erfolgten analog zu 6 . Das Gleichgewicht wurde im Temperaturbereich von 240 bis 360°C bestimmt. Die Gleichgewichtskonstanten sind in Tab. 14 aufgelistet. Auch hier stimmt die resultierende Reaktionsenthalpie gut mit dem berechneten Wert (s. Tab. 2) überein (6.7 vs. 6.7 kcal/mol).

$$\Delta H (300^\circ\text{C}) = (-)6.7 \pm 0.2 \text{ kcal/mol};$$

$$\Delta S (300^\circ\text{C}) = (-)2.0 \pm 0.1 \text{ cal/K} \cdot \text{mol}$$

Tab. 14. Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes $7Z \rightleftharpoons 7E$

Temp. °C	240.6	250.2	260.8	271.0	281.0	290.3	300.5
K	265.8	238.2	204.5	180.1	161.7	146.4	132.7

Temp. °C	310.2	319.8	332.0	341.1	350.5	359.5
K	117.1	107.4	96.9	90.3	83.8	78.6

Mit den obigen Gleichgewichtswerten wurde bei neun Temperaturen zwischen 160 und 240°C die Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung für die Umlagerung $7Z \rightarrow$

7E ermittelt (s. Tab. 15), deren Temperaturabhängigkeit sich befriedigend durch die Arrhenius-Gleichung (7) beschreiben läßt. Die resultierenden Aktivierungsparameter sind in Tab. 19 aufgelistet.

Tab. 15. Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung 7Z → 7E

Temp °C	162.2	172.2	182.1	192.0	202.6	211.8
$k_{7Z,7E} \times 10^{-5} [s^{-1}]$	1.499	3.974	9.947	23.89	55.68	122.5

Temp °C	221.6	231.4	241.4
$k_{7Z,7E} \times 10^{-5} [s^{-1}]$	270.8	567.6	1063.0

$$k_{7Z,7E} = (9.1 \pm 0.6) \cdot 10^{13} \exp[-(37.4 \pm 0.2)\text{kcal}/RT] \text{ s}^{-1} \quad (7)$$

3.1.8. 8E → 8Z

Die Thermolyse des *trans*-Cyclooctens (8E) führt zu einem Gemisch aus zwei Produkten, dem *cis*-Isomeren 8Z und 1,7-Octadien (9)²⁵. Die Umlagerung wurde in der Gasphase bei neun Temperaturen zwischen 300 und 370 °C verfolgt und die in Tab. 16 aufgelisteten Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung ermittelt, deren Temperaturabhängigkeit durch die Arrhenius-Gleichungen (8a) und (9a) beschrieben wird.

Tab. 16. Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung 8E → 8Z + 9

Temp °C	300.1	312.7	324.2	330.3	336.6	346.0	351.7	359.0	368.8
$k_{8E,8Z} \times 10^4 [s^{-1}]$	0.053	0.141	0.306	0.483	0.754	1.311	1.913	3.008	5.618
$k_{8E,9} \times 10^4 [s^{-1}]$	0.292	0.739	1.666	2.554	3.884	7.278	10.42	16.68	30.22

$$k_{8E,8Z} = (3.4 \pm 2.2) \cdot 10^{13} \exp[-(49.3 \pm 0.8)\text{kcal}/RT] \text{ s}^{-1} \quad (8a)$$

$$k_{8E,9} = (2.0 \pm 0.2) \cdot 10^{14} \exp[-(49.4 \pm 0.1)\text{kcal}/RT] \text{ s}^{-1} \quad (9a)$$

Im Hinblick auf die hohe katalytische Empfindlichkeit des Systems²⁶ wurde die Reaktion auch mit der „Single-Pulse“-Stoßrohr-Technik untersucht. Neben 8Z und 9 wird jetzt Vinylcyclohexan (10) als weiteres Produkt beobachtet. Interpretiert man 10 als ein Folgeprodukt des *cis*-Cyclooctens (8Z), wie es durch die weiter unten beschriebene Thermolyse von 8Z nahegelegt wird, dann resultieren die in Tab. 17 zusammengestellten Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung, deren Temperaturabhängigkeit durch die Arrhenius-

Gleichungen (8b) und (9b) beschrieben werden, die sehr gut mit den analogen Beziehungen (8a) und (9a) übereinstimmen.

$$k_{8E,8Z+10} = (8.4 \pm 4.3) \cdot 10^{13} \exp[-(49.9 \pm 1.2)\text{kcal}/RT] \text{ s}^{-1} \quad (8b)$$

$$k_{8E,9} = (2.0 \pm 0.7) \cdot 10^{14} \exp[-(49.7 \pm 0.8)\text{kcal}/RT] \text{ s}^{-1} \quad (9b)$$

Zur Absicherung dieser Interpretation haben wir auch die zu 9 und 10 führende Umlagerung des *cis*-Cyclooctens (8Z) kinetisch verfolgt, wobei wieder die „Single-Pulse“-Stoßrohr-Technik verwendet wurde. Für 14 Temperaturen zwischen 630 und 800 °C wurden Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung bestimmt (s. Tab. 18), deren Temperaturabhängigkeit durch die Arrhenius-Gleichungen (10) und (11) beschrieben wird.

Tab. 18. Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung 8Z → 9

Temp °C	633	652	676	694	697	716	717	740	741
$k_{8Z,9}$	1.97	4.08	9.54	17.9	19.9	33.1	35.6	75.0	83.6

Temp °C	748	773	779	791	797
$k_{8Z,9}$	83.4	184.	219.	312.	322.

$$k_{8Z,9} = (2.5 \pm 0.5) \cdot 10^{14} \exp[-(58.8 \pm 0.6)\text{kcal}/RT] \text{ s}^{-1} \quad (10)$$

$$k_{8Z,10} = (7.9 \pm 1.6) \cdot 10^{14} \exp[-(61.7 \pm 0.6)\text{kcal}/RT] \text{ s}^{-1} \quad (11)$$

Im Sinne des Schemas 1 stimmt die Aktivierungsenergie $E_{a8Z,9}$ von 58.8 kcal/mol (Gl. 10) sehr gut mit der Summe aus dem Enthalpieunterschied zwischen 8E und 8Z von 9.7 kcal/mol (s. Tab. 2) und der Aktivierungsschwelle für den Übergang 8E → 9 von 49.4 kcal/mol (Gl. 9a) überein.

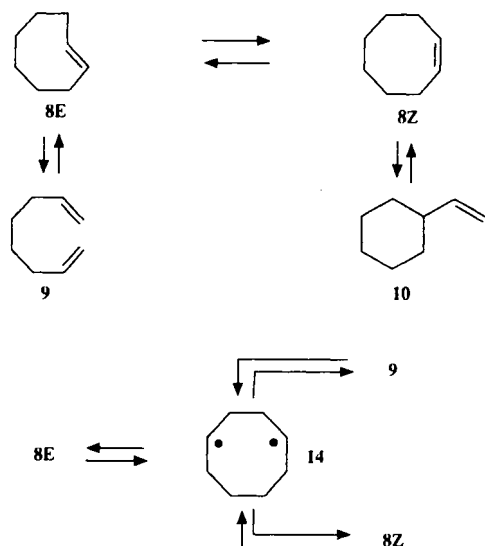
Die Beobachtung praktisch gleicher Aktivierungsparameter für die Umlagerung von 8E in 9 und 8Z legt ein gemeinsames Intermediat nahe, wobei das 1,4-Diradikal 14 diese Rolle übernehmen könnte. Wenngleich die Markierungsexperimente von Baldwin²⁶ diese Interpretation nicht stützen, unterscheidet sich die geometrische Isomerisierung des Cyclooctens mit ihrer leicht negativen Aktivierungsentropie deutlich von den übrigen Werten der Tab. 19 und läßt es geboten erscheinen, diese Reaktion solange aus der weiteren Diskussion auszuklammern, bis genauere Erkenntnisse über den Mechanismus der Isomerisierung vorliegen.

Tab. 17. Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung 8E → (8Z + 10) + 9

Temp °C	512	526	530	537	544	561	562	568	570	570	576	585	585	587	591
$k_{8E,8+10}$	1.63		2.36		2.58	6.91	7.96	7.50	8.15		12.8	13.6		13.4	17.8
$k_{8E,9}$	2.62	5.60	4.99	6.49	7.16	17.2	19.5	21.0	24.0	22.9	29.2	46.9	36.6	41.8	42.7

Temp °C	592	593	596	606	613	621	628	629	629	630	633	645	653	657	678
$k_{8E,8Z+10}$	19.8	21.2	22.4	37.6	39.8	47.6		75.3	71.0	68.5	63.3	119.	180.	165.	277.
$k_{8E,9}$	49.8	53.9	56.0	99.1	95.9	123.	156.	187.	170.	169.	140.	297.	382.	374.	585.

Schema 1

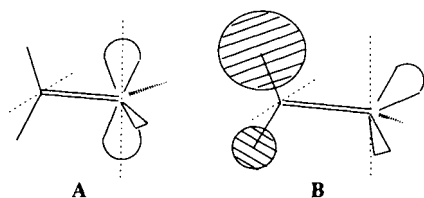


Tab. 19. Aktivierungsparameter der geometrischen Isomerisierungen der Olefine 1–8

Reaktion	mittlere Temp [°C]	ΔH^\ddagger [kcal/mol]	ΔS^\ddagger [cal/K x mol]
1Z → 1E	854	62.7±2.1	2.2±1.9
2Z → 2E	747	59.4±1.3	2.7±1.3
3Z → 3E	660	53.0±0.4	1.7±0.4
4Z → 4E	356	49.0±0.2	2.8±0.2
5Z → 5E	369	48.8±0.5	2.4±0.7
6Z → 6E	233	38.3±0.1	2.9±0.1
7Z → 7E	197	36.5±0.2	2.4±0.3
8E → 8Z	336	48.1±0.7	-0.1±0.9

3.2. Berechnete Bildungsenthalpien

Als Modell für den Übergangszustand der geometrischen Isomerisierung wurde ein orthogonales Diradikal gewählt, wobei die Radikalzentren einen Abstand von 1.47 Å und eine trigonal-planare Geometrie mit Bindungswinkeln von 120° anstreben. Diese Geometrie entspricht dem von Staemmler²⁷⁾ für die Ethylen-Isomerisierung berechneten Übergangszustand. Eine solche Geometrie A wird jedoch nur bei symmetrischen Olefinen vorliegen. Bei unterschiedlich substituierten Alkenen gleicht die relativ weiche „Out-of-plane“-Deformations-Schwingung der Radikale²⁷⁾ die ungleiche Wechselwirkung mit den Substituenten am benachbarten Kohlenstoff durch eine Pyramidalisierung aus (B), was an der orthogonalen Anordnung der entkoppelten p-Orbitale jedoch nichts ändert. Der Berechnung der Bil-



dungsenthalpie der Übergangszustände liegt die Hypothese zugrunde, daß alle Olefine die gleiche intrinsische Rotationsbarriere besitzen, die sich aus der Summe der experimentellen Barriere und der sterischen Energie des Grundzustands ergibt, wenn um die sterische Energie des Übergangszustands, bereinigt um den Torsionsbeitrag, korrigiert wird.

Tab. 20. Intrinsische Rotationsbarrieren der Olefine 1–8 in kcal/mol

Reaktion	E_{Ster}	$\Delta H_{\text{Rot}}^\ddagger$	$-(E_{\text{Ster}} - E_{\text{Tor}})$	E_{Intr}
	Grundzustand	$\Delta H_{\text{Rot}}^\ddagger$	Übergangszustand	E_{Intr}
1Z → 1E	1.49	62.7	-1.35	65.54
2Z → 2E	7.35	59.4	-0.31	67.06
3Z → 3E	15.48	53.0	4.25	64.23
4Z → 4E	21.81	49.0	5.41	65.40
5Z → 5E	25.28	48.8	8.45	65.63
6Z → 6E	35.67	38.3	6.42	67.55
7Z → 7E	43.25	36.5	13.21	66.54

Für die Berechnung dieser sterischen Energie sollten Kraftfeld-Rechnungen optimal geeignet sein, wobei wir das MM2-Kraftfeld³⁾ benutzt haben. Es sei daran erinnert, daß diese sterischen Energien numerisch verschieden sind von den Spannungsenergien der Moleküle, daß aber bei Stereoisomeren, wie in unserem Falle, die Differenzen der Spannungs- und sterischen Energien übereinstimmen^{3b)}. Die sterischen Energien der Grundzustände fallen unmittelbar bei der Berechnung ihrer Bildungsenthalpien an und sind in Tab. 20 aufgelistet. Bei den Übergangszuständen wurde so vorgegangen, daß zuerst eine Geometrie-Optimierung im Sinne der trigonal-planaren Anordnung A vorgenommen wurde. Hierbei wurde die Grundzustandsgeometrie der Substituenten beibehalten, um der praktisch einheitlichen Reaktionsentropie Rechnung zu tragen. Dann wurden die Kraftkonstanten für das olefinische Torsionspotential gleich Null gesetzt und unter Wahrung der orthogonalen Anordnung der p-Orbitale eine sterische Relaxation zugelassen. Im

Tab. 21. Geometrie der Übergangszustände der geometrischen Isomerisierung

Reaktion	Torsionswinkel :		
	$C_n - C_{n+1} - C_{n+2} - C_{n+3}$	$C_n - C_{n+1} - C_{n+2} - B$	$A - C_{n+1} - C_{n+2} - B$
1Z → 1E	90.0	-90.0	90.0
2Z → 2E	90.8	-90.0	89.2
3Z → 3E	98.8	-90.0	81.3
4Z → 4E	97.3	-90.0	82.7
5Z → 5E	95.6	-90.0	84.4
6Z → 6E	96.5	-90.0	83.6
7Z → 7E	90.3	-90.0	89.7

Sinne des Hammond-Postulats⁴⁰⁾ wird der Übergangszustand bei unterschiedlicher Substitution also durch das stabilere Isomere abgesenkt. Die resultierenden sterischen Energien sind in Tab. 20, die zugrundeliegenden Geometrien in Tab. 21 zusammengestellt.

Addiert man nun im Sinne unserer Hypothese die sterischen Energien der Grundzustände zu den experimentellen Rotationsbarrieren und korrigiert um die bereinigten sterischen Energien der Übergangszustände, dann erhält man die intrinsischen Rotationsbarrieren (E_{intr}). Wie Tab. 20 zeigt, ist diese zwar nicht wie gefordert für alle Reaktionen exakt gleich, läßt aber auch keine Abstufung entsprechend dem Substitutionsgrad erkennen. Mit Ausnahme der Isomerisierung von **3** liegen die Werte in einem engen Intervall und streuen um einen Mittelwert von 65.9 kcal/mol mit einer mittleren Abweichung von ± 0.9 kcal/mol.

4. Diskussion

Der vorliegenden Arbeit lagen zwei Fragen zugrunde:

Ist das Torsionspotential olefinischer Doppelbindungen eine vom Substitutionsgrad unabhängige Größe, und wenn ja, was ist ihr Wert?

Spielen dynamische Effekte bei der geometrischen Isomerisierung von Doppelbindungen eine Rolle?

Die Tab. 20 gibt auf die erste Frage eine eindeutige Antwort. Die Rotation der Olefine läßt sich bei einem Fehler von ± 0.9 kcal/mol mit einer Torsionsbarriere von 65.9 kcal/mol beschreiben, wobei eine Abhängigkeit dieser Größe vom Substitutionsgrad nicht zu erkennen ist.

Man sollte erwarten, daß dieser Wert mit der Rotationsenthalpie des Ethylens übereinstimmt, da hier praktisch keine sterischen Effekte zu berücksichtigen sind. Das ist jedoch nicht der Fall. Rabinovitch²⁸⁾ hatte für diese Reaktion unter statischen Bedingungen einen Wert von 63.5 ± 1.2 kcal/mol ermittelt, der im Hinblick auf die Ausführungen in Kap. 3.1.1. jedoch mit Vorbehalt zu betrachten ist. Im Hinblick auf die großen experimentellen Schwierigkeiten, die mit der Bestimmung dieses Wertes verbunden sind, waren wir bei der vorliegenden Arbeit davon ausgegangen, daß ein zuverlässigerer Wert durch die Analyse sterisch gehinderter Systeme und Rückextrapolation auf den ungehinderten Fall erreicht werden könnte. Bei dieser Vorgehensweise erhalten wir nunmehr einen Wert von 65.9 kcal/mol.

Einen weiteren Vergleichswert sollten theoretische Berechnungen liefern. An hochkarätigen Rechnungen liegt jedoch nur eine ältere Arbeit von Stämmler²⁷⁾ vor, die unlängst überarbeitet wurde²⁹⁾. Hiernach beträgt bei Ethylen der Unterschied der elektronischen Energie zwischen Grund- und Übergangszustand 65 kcal/mol. Wengleich dieser Wert dem in der vorliegenden Arbeit abgeleiteten nahe kommt, ist ein direkter Vergleich wegen der fehlenden Korrektur für die Nullpunktenergie nicht möglich.

Was die zweite Frage angeht, so ist das Ergebnis weit weniger klar. Da zuverlässige Kraftfeld-Parameter für Radikale nicht zur Verfügung stehen, haben wir bei der Berechnung der Übergangszustände die Grundzustandsgeometrie der Substituenten beibehalten, wir haben also nur

eine eingeschränkte Geometrie-Relaxation zugelassen. Wir können daher Reaktionspfade niedrigerer Enthalpie nicht rigoros ausschließen. Auf der anderen Seite liegen die Aktivierungsentropien aller analysierter Reaktionen in einem engen Intervall (1.7–4.0 cal/K · mol, s. Tab. 19), was für alle Systeme einen einheitlichen „Least-motion“-Prozeß nahelegt. Größere konformative Reorganisationen hätten sich hier zu erkennen geben müssen.

Wir hatten den Übergangszustand der geometrischen Isomerisierung mit einem orthogonalen 1,2-Diradikal beschrieben. Ein solches Modell provoziert die Frage, inwieweit diese Diradikale additiv aus den jeweiligen Monoradikalen aufgebaut werden können. Wie die in Tab. 22 zusammengestellten isodesmischen Reaktionen zeigen, scheint diese Additivität in der Tat zu bestehen, was seinerseits einen Weg eröffnet, die Bildungsenthalpie freier Radikale über die Rotationsbarrieren der entsprechenden Olefine zu bestimmen.

Tab. 22. Isodesmische Reaktion zur Bestimmung der Bildungsenthalpie freier Radikale

[kcal/mol]	$\Delta H_f^{\circ a)}$	$\Delta H_f^{\circ b)}$	ΔH_f°	$\Delta H_f^{\circ c)}$
R = H; R' = H	78.0 ^{d)}	-20.2	2 x 28.9	28.7
1	61.1	-20.2	2 x 20.5	21.0
R = CH ₃ ; R' = CH ₃	41.9 ^{d)}	-20.2	2 x 10.9	11.6
2	32.8	-20.2	2 x 6.3	
3	21.6	-20.2	2 x 0.7	
6	9.5	-20.2	2 x (-)5.4	
7	2.5	-20.2	2 x (-)8.9	

a) Berechnet mit Werten der Tab. 2 und 19. — b) Lit.⁵⁾. — c) Lit.³⁰⁾. — d) Berechnet mit einer intrinsischen Torsionsbarriere von 65.9 kcal/mol.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Nordrhein-Westfalen sowie dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit durch Sachmittel.

5. Experimenteller Teil

5.1. Hydrierwärmen

Die Hydrierwärmen wurden nach der in Lit.⁴⁾ angegebenen Methode bei 25 °C in Isooctan mit Pd/C (10%) als Katalysator bestimmt. Nur **8Z** und **8E** wurden in Cyclohexan vermessen. Die Daten der einzelnen Messungen sind in Tab. 23 zusammengestellt.

5.2. Synthesen

(Z)-3,4-Diethyl-2,2,5,5-tetramethyl-3-hexen (**7Z**): In einem 500-ml-Dreihalskolben werden 6.2 g Titantrichlorid (40.2 mmol) und 0.85 g LiAlH₄ (22.4 mmol) unter Argon zu 250 ml absol. THF gegeben. Dann wird 1 h unter Rückfluß und nach Zugabe von 4.2 g (36.8 mmol) tert-Butylethylketon³²⁾ weitere 66 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird mit 150 ml Wasser und 130 ml 10proz. K₂CO₃-Lösung versetzt, der tiefblaue Niederschlag abgesaugt und mit 100 ml Wasser und 100 ml Ether gewaschen. Die wäßrige Phase des Filtrats wird dreimal mit 80 ml Ether ausgeschüttelt, und die vereinigten organischen Phasen werden nach

Rotationsbarrieren gespannter Olefine

zweimaligem Waschen mit Wasser mit MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibt ein gelbes Öl, das in 500 ml Pentan aufgenommen und über 80 g Kieselgel 60 filtriert wird. Nach erneutem Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. werden 630 mg eines Isomergemisches aus **7Z** und **7E**²⁴⁾ erhalten, das gaschromatographisch (SE 30, 5 m, 150°C) in 270 mg **7E** (R. Z. 28 min) und 11 mg **7Z** (R. Z. 35 min) aufgetrennt wurde, was einer Ausb. von 7.5 bzw. 0.3% entspricht. — IR (Film): 2960 cm^{-1} , 2920, 2870, 1390, 1370, 1360. — ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 1.04$ (t, 6H), 1.28 (s, 18H), 2.15 (q, 4H). — MS (70 eV): m/z (%) = 196 (8, M^+), 139 (4), 125 (18), 111 (13), 97 (43), 83 (100), 69 (79), 57 (75), 41 (72).

2,2,3,5,5-Pentamethyl-3-hexen (**4**): 9.8 g (63.2 mmol) Titantrichlorid, 1.34 g (35.2 mmol) LiAlH_4 , 4.0 g (46.4 mmol) Pivalinaldehyd und 1.16 g (11.6 mmol) Pinakolin wurden nach der für die Darstellung von **7** beschriebenen Methode miteinander umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 18 h wurden nach Kieselgel-Filtration

Tab. 23. Daten der Hydrierwärmebestimmungen

Substrat	Titrgeschw. [mol/s $\times 10^6$]	Katalysator [g]	H_2 -Verbrauch [mol/s $\times 10^6$]	Energie [mcal/s]	$-\Delta H$ [kcal/mol]	$-\Delta H^{\text{a,b)}$ [kcal/mol]
3Z	0.1624	0.20887	0.1630	6.1728	37.87	
3Z	0.1648	0.20998	0.1640	6.2172	37.91	37.7±0.1 ^{c)}
3Z	0.1691	0.12970	0.1700	6.3954	37.62	
3E	0.1581	0.19941	0.1588	4.5083	28.39	
3E	0.1999	0.13215	0.1993	5.5924	28.06	28.1±0.2 ^{c)}
3E	0.1655	0.18478	0.1651	4.6476	28.15	
6Z ^{d)}	0.1075	0.40089	0.1094	4.6834	42.81 ^{e)}	43.5±0.2
6Z ^{d)}	0.1075	0.41240	0.1071	4.5528	42.51 ^{e)}	43.67 ^{f)}
6Z ^{d)}	0.1075	0.40505	0.1083	4.5973	42.45 ^{e)}	
6E	0.1345	0.42364	0.1366	5.0210	36.77 ^{g)}	37.1±0.1
6E	0.1345	0.38579	0.1336	4.9497	37.05 ^{g)}	
6E	0.1289	0.36970	0.1295	4.7865	36.95 ^{g)}	37.36 ^{h)}
6E	0.1289	0.39527	0.1279	4.7196	36.91 ^{g)}	
7E	0.1144	0.37978	0.1159	4.3474	37.51 ⁱ⁾	37.7±0.3
7E	0.1144	0.50812	0.1143	4.3148	37.75 ⁱ⁾	
7E	0.1144	0.51653	0.1155	4.3012	37.24 ⁱ⁾	38.09 ^{j)}
8E	0.1521	0.15214	0.1530	5.2983	34.63	
8E	0.1521	0.15214	0.1519	5.2132	34.32	34.1±0.3
8E	0.1615	0.15314	0.1625	5.5169	33.95	
8Z	0.2787	0.20072	0.2765	6.7549	24.43	
8Z	0.2875	0.20059	0.2883	7.0778	24.55	24.3±0.2
8Z	0.2873	0.20614	0.2884	7.1090	24.65	
8Z	0.2280	0.20158	0.2277	5.6128	24.65	

^{a)} Korrigiert um Lösungswärme-Differenz von Edukt und Produkt mit einem Doppelbindungs-Inkrement von 0.1 kcal/mol³¹⁾. —

^{b)} Korrigiert um Verdampfungswärme-Differenz von Edukt und Produkt aufgrund der Differenz der Kovats-Indices nach der Beziehung:

$$\Delta H_v = 0.0745 + 0.0119 \cdot \Delta I^{31)}$$

Kovats-Indices $I_{\text{OV}101}$:

meso-**11**: 1108.7 *rac*-**11**: 1096.0 **6Z**: 1168.9 **6E**: 1106.6
meso-**12**: 1251.8 *rac*-**12**: 1259.3 **7E**: 1273.0
13: 917.7 **8E**: 900.0 **8Z**: 900.0

^{c)} Nicht korrigiert um Verdampfungswärme-Differenz von Edukt und Produkt. — ^{d)} Zusammensetzung: **6Z** 99.30%; **6E** 0.70%. —

^{e)} Zusammensetzung: *rac*-**11** 97.17%; *meso*-**11** 2.83%. — ^{f)} Korrigiert für 100% **6Z** → *rac*-**11**. — ^{g)} Zusammensetzung: *rac*-**11** 96.95%; *meso*-**11** 3.05%. — ^{h)} Korrigiert für 100% **6E** → *rac*-**11**. — ⁱ⁾ Zusammensetzung: *rac*-**12** 93.18%; *meso*-**12** 6.82%. — ^{j)} Korrigiert für 100% **7E** → *rac*-**12**.

tion und Abdestillieren des Pentans i. Vak. 300 mg eines Produktgemisches erhalten, das aus 33.8% **4E**, 17.5% **4Z**, 17.8% **6E** und 17.3% **6Z** bestand. Nach gaschromatographischer Aufarbeitung (DC 200, 1 m, 100°C) wurden 60 mg (3.4%) **4E** (R. Z. 9 min) und 32 mg (1.8%) **4Z** (R. Z. 11 min) erhalten.

4E: IR (Film): 2960 cm^{-1} , 2900, 2860, 1470, 1380, 1370, 1360, 1250, 1200. — ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 1.00$ (s, 9H), 1.08 (s, 9H), 1.68 (d, 3H), 5.20 (q, 1H). — MS (70 eV): m/z (%) = 154 (12, M^+), 139 (20), 123 (2), 111 (16), 97 (62), 83 (100), 69 (67).

4Z: IR (Film): 2960 cm^{-1} , 2900, 2870, 1610, 1200. — ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 1.16$ (s, 18H), 1.75 (d, 3H), 5.29 (q, 1H). — MS (70 eV): m/z (%) = 154 (5, M^+), 139 (16), 123 (2), 111 (20), 97 (67), 83 (100), 69 (78).

3-Ethyl-2,2,5,5-tetramethyl-3-hexen (**5**): 9.8 g (63.2 mmol) Titantrichlorid, 1.34 g LiAlH_4 (35.2 mmol), 4.0 g (46.4 mmol) Pivalinaldehyd und 1.32 g (11.6 mmol) *tert*-Butylethylketon wurden in 300 ml THF analog zur Darstellung von **7** miteinander umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 48 h wurden nach Kieselgel-Filtration und Entfernen des Pentans i. Vak. 200 mg eines Produktgemisches erhalten, das aus 60.4% **5E**, 23.7% **5Z**, 3.3% **7E** und 0.2% **7Z** bestand. Nach gaschromatographischer Aufarbeitung (DC 200, 1 m, 100°C) wurden 60 mg (3.1%) **5E** (R. Z. 12 min) und 16 mg (0.8%) **5Z** (R. Z. 16 min) erhalten.

5E: IR (Film): 2960 cm^{-1} , 2900, 2870, 1380, 1370, 1360, 1230, 1200. — ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 1.03$ (s, 9H), 1.10 (s, 9H), 1.05 (t, 3H), 2.19 (q, 2H), 5.18 (s, 1H). — MS (70 eV): m/z (%) = 168 (6, M^+), 153 (2), 139 (2), 125 (11), 111 (23), 97 (22), 83 (100), 69 (59).

5Z: IR (Film): 2960 cm^{-1} , 2900, 2875, 1385, 1360, 1200. — ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 0.99$ (t, 3H), 1.15 (s, 9H), 1.16 (s, 9H), 2.02 (q, 2H), 5.16 (s, 1H). — MS (70 eV): m/z (%) = 168 (2, M^+), 153 (1), 139 (1), 125 (8), 111 (18), 97 (24), 83 (100), 69 (64).

5.3. Röntgenstrukturanalysen³³⁾

Die Strukturbestimmungen von **3Z** und **6Z** wurden auf einem Nicolet-R3/mV-Vierkreisdiffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo-K_α -Strahlung vorgenommen. Für die bei Raumtemperatur flüssigen Verbindungen erfolgte die Kristallzucht auf dem Diffraktometer, ausgerüstet mit einer selbst entwickelten, rechnergestützten Tieftemperaturanlage. Um die beim Abkühlen glasartig erstarrenden Flüssigkeiten zunächst in eine polykristalline Phase zu überführen, wurden die gefüllten Kapillaren (Durchmesser 0.3 mm) kurz unterhalb des Schmelzpunktes längere Zeit mit einem Miniatur-Ultraschallgeber gekoppelt. Mit Hilfe fokussierter Infrarotstrahlung konnten Bereiche in der polykristallinen Phase geschmolzen werden und durch Bewegen der Schmelzzonen entlang der Kapillaren über mehrere Cyclen mit Hilfe einer rechnergesteuerten Anlage³⁴⁾ im Verlauf von mehreren Tagen Einkristalle gewonnen werden (**3Z** bei 175 K und **6Z** bei 237 K).

Die Zellbestimmungen (bei 155 K für **3Z**, 180 K für **6Z**) erfolgten nach Zentrierung, Indizierung und Verfeinerung der Zelle aus den Diffraktometerwinkeln von ausgewählten Reflexen im Bereich $20^\circ \leq 2\Theta \leq 25^\circ$.

3Z: $a = 9.046(1)$; $b = 10.900(1)$; $c = 10.973(1)$ Å; $\beta = 110.75(2)^\circ$, $V = 1030.1(2)$ Å³; $Z = 4$, Raumgruppe $C2/c$; $d_{\text{ber.}} = 0.904$ g/cm³.

6Z: $a = 8.557(2)$; $b = 19.567(3)$; $c = 7.403(2)$ Å; $\beta = 110.75(2)^\circ$, $V = 1159.2(4)$ Å³; $Z = 4$, Raumgruppe $P2_1/c$; $d_{\text{ber.}} = 0.965$ g/cm³.

Die Datensammlungen ergaben 1472 (**3Z**) bzw. 1615 (**6Z**) unabhängige Intensitäten [$\Theta_{\text{max}} = 60^\circ$ (**3Z**) bzw. 50° (**6Z**)], von denen 1192 (**3Z**) bzw. 1346 (**6Z**) als beobachtet behandelt wurden [$F_o \geq 4\sigma(F)$]. Direkte Methoden mit SHELXTL-Programmen

Tab. 24. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope atomare Versetzungsfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für 3Z

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	2685(2)	4569(2)	1304(1)	53(1)*
C(2)	1726(1)	3920(1)	2056(1)	32(1)*
C(3)	654(1)	4881(1)	2331(1)	34(1)*
C(4)	885(2)	2850(1)	1235(1)	46(1)*
C(5)	2859(1)	3450(1)	3313(1)	42(1)*

* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Tab. 25. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope atomare Versetzungsfaktoren ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$) für 6Z

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	3520(3)	4136(1)	-338(3)	40(1)*
C(2)	3665(2)	3832(1)	1618(3)	31(1)*
C(3)	2023(2)	3822(1)	2063(2)	26(1)*
C(4)	392(2)	3782(1)	897(2)	27(1)*
C(5)	-425(2)	3570(1)	-1252(3)	32(1)*
C(6)	492(3)	2987(1)	-1834(3)	42(1)*
C(7)	4450(3)	3116(1)	1871(3)	49(1)*
C(8)	4933(3)	4314(1)	3066(3)	49(1)*
C(9)	2378(3)	3861(1)	4235(3)	41(1)*
C(10)	-903(3)	3975(1)	1781(3)	41(1)*
C(11)	-2197(3)	3270(1)	-1648(3)	50(1)*
C(12)	-671(3)	4190(1)	-2600(3)	44(1)*

* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Tab. 26. Bindungslängen (Å) und Winkel ($^\circ$) für 3Z

C(1)-C(2)	1.540 (2)	C(2)-C(3)	1.519 (2)
C(2)-C(4)	1.527 (2)	C(2)-C(5)	1.533 (1)
C(3)-C(3')	1.343 (2)		
C(1)-C(2)-C(3)	106.7(1)	C(1)-C(2)-C(4)	107.2(1)
C(3)-C(2)-C(4)	114.2(1)	C(1)-C(2)-C(5)	107.7(1)
C(3)-C(2)-C(5)	110.1(1)	C(4)-C(2)-C(5)	110.6(1)
C(2)-C(3)-C(3')	136.4	C(2)-C(3)-C(3')-C(2')	-0.2
H(3)-C(3)-C(3')-H(3')	6.7	C(2)-C(3)-C(3')-H(3')	-176.7
C(1)-C(2)-C(3)-C(3')	161.7		

dienten den Strukturaufösungen, die für 3Z eine kristallographische C_2 -Symmetrie beinhaltet. Alle Kohlenstoffatome wurden mit anisotropen Versetzungsfaktoren verfeinert. Die Methylwasserstoffatome wurden frei verfeinert und erhielten gruppenweise für 3Z isotrope Temperaturfaktoren. Für 6Z wurden die Methylwasserstoffatome als starre Gruppen (C-H 0.96 Å, H-C-H 109.5°) mit dem 1.2fachen isotropen Versetzungsfaktor des äquivalenten U_{ij} -Wertes des zugehörigen Kohlenstoffatoms verfeinert. Die R -Werte betragen $R = 0.051$; $R_w = 0.065$; $w^{-1} = \sigma^2(F_o) + 0.0078 \cdot F^2$ für

80 Parameter (3Z) bzw. $R = 0.048$; $R_w = 0.051$; $W^{-2} = \sigma^2(F_o) + 0.0005 \cdot F^2$ für 133 Parameter (6Z), maximale Restelektronendichte 0.27 e/Å³ (3Z) bzw. 0.22 e/Å³ (6Z). Die Ortsparemeter mit äquivalenten U -Werte befinden sich in Tab. 24 und 25, ausgewählte Bindungslängen und Winkel in Tab. 26 und 27.

Tab. 27. Bindungslängen (Å) und Winkel ($^\circ$) für 6Z

C(1)-C(2)	1.530 (3)	C(2)-C(3)	1.552 (3)
C(3)-C(4)	1.358 (2)	C(4)-C(5)	1.550 (2)
C(5)-C(6)	1.531 (3)	C(2)-C(7)	1.536 (3)
C(2)-C(8)	1.546 (3)	C(3)-C(9)	1.529 (3)
C(4)-C(10)	1.522 (3)	C(5)-C(11)	1.554 (3)
C(5)-C(12)	1.536 (3)		
C(1)-C(2)-C(3)	115.5(1)	C(1)-C(2)-C(7)	110.8(2)
C(3)-C(2)-C(7)	110.6(2)	C(1)-C(2)-C(8)	102.8(2)
C(3)-C(2)-C(8)	109.1(2)	C(7)-C(2)-C(8)	107.6(1)
C(2)-C(3)-C(4)	132.0(2)	C(2)-C(3)-C(9)	111.4(1)
C(4)-C(3)-C(9)	116.6(2)	C(3)-C(4)-C(5)	131.0(2)
C(3)-C(4)-C(10)	117.0(2)	C(5)-C(4)-C(10)	112.0(1)
C(4)-C(5)-C(6)	113.4(1)	C(4)-C(5)-C(11)	110.5(2)
C(6)-C(5)-C(11)	103.2(2)	C(4)-C(5)-C(12)	111.4(1)
C(6)-C(5)-C(12)	111.8(2)	C(11)-C(5)-C(12)	106.0(1)
C(5)-C(4)-C(3)-C(2)	15.7	C(10)-C(4)-C(3)-C(9)	16.4
C(5)-C(4)-C(3)-C(9)	-163.8	C(10)-C(4)-C(3)-C(2)	-164.0

5.4. „Single-Pulse“-Stoßrohr

5.4.1. Stoßrohr: Das Stoßrohr entspricht dem von Bauer²¹⁾ entwickelten Typ. Der Durchmesser des Edelstahlrohres beträgt 49 mm und hat eine Wandstärke von 4 mm. Die Innenoberfläche ist mit 400er Korn poliert. Eine Skizze, die auch Auskunft über alle verwendeten Bauteile gibt, findet sich in Abb. 3. Der Hochdruckteil wurde so gefertigt, daß er zwischen 68 und 208 cm in 5 cm Intervallen variiert werden kann. Der Tank ist in einem Winkel von 45° zur Laufrichtung³⁵⁾ in einem Abstand von 18.5 cm zu der Membran an den Niederdruckteil angeflanscht. Mittels eines Muffenkugelhahns der Firma Agrus (NW 48) können Kessel und Rohr voneinander getrennt werden. Ein Kugelhahn gleichen Typs wurde auch nach Aufbohren auf 49 mm zur Abschottung des Analysenraums am Ende des Niederdruckteils eingesetzt. Die Stoßkanten in den Kugelhähnen wurden durch Kunststoffringe ausgeglichen, um eine Wirbelbildung im Stoßrohr zu verhindern. Angetrieben werden beide Kugelhähne durch pneumatische Kolbendrehantriebe der Firma Keystone (Type 790-006), die Schließ- und Öffnungszeiten von ca. einer Sekunde erlauben. Sowohl im Hochdruck- als auch im Niederdruckteil ist ein im Eigenbau gefertigtes Faltenbalgventil integriert, über das man das Rohr mit einer Drehschieberpumpe (Typ D6A) bzw. eine Öldiffusionspumpe (Typ PD 400) der Firma Leybold-Heraeus evakuieren kann. Alle Verbindungsstücke am Rohr wurden in Flanschbauweise mit doppeltem O-Ring-System gefertigt.

Die Geschwindigkeit der Stoßfront wird über vier Kistler-Quarzkristall-Druckaufnehmer (Typ 603 B) ermittelt, die 9.6, 46.7, 86.7 und 126.6 cm von der Endplatte montiert sind und deren verstärktes Signal (Ladungsverstärker: Kistler, Typ 5007) drei HP-Zeitmeßgeräte (Typ 5315 A) und ein HP-Gerät Typ 5304 A schalten. Die ersten drei Geräte sind dabei so eingestellt, daß sie auf den Druckanstieg der einfallenden Welle reagieren (Trigger level:

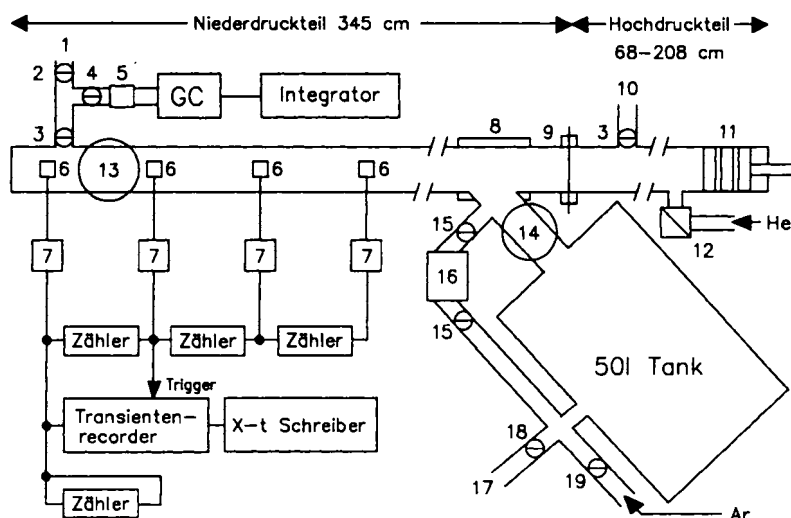


Abb. 3 Skizze der „Single-Pulse“-Stoßwellenapparatur

1: Anschluß Mischsystem; 2: Durchgangsventil (Lybold-Heraeus NW 25); 3: Faltenbalgventil; 4: Schnellschlußventil (Whitey 1/8"); 5: Probennahmesystem; 6: Quarzkristall-Druckaufnehmer (Kistler 603 B); 7: Ladungsverstärker (Kistler 5007); 8: T-Stück 49/30 mm; 9: Membranhalterung; 10: Anschluß Drehschieberpumpe (Leybold-Heraeus D6A); 11: Kolben mit drei O-Ringen und Kolbenstange; 12: Magnetventil (Heion 3/2 Wege); 13: Muffenkugelhahn (Argus NW 48) mit pneumatischem Kolbendrehantrieb (Keystone 790 006); 14: wie 13; 15: Eckventil (Leybold-Heraeus NW 10); 16: Differenzdruckmesser (MKS 221-AH-D-1000); 17: Anschluß Drehschieberpumpe (Leybold-Heraeus D12A); 18: Eckventil (Leybold-Heraeus NW 25); 19: Dosierventil (Nupro LS SS-4 BK).

100 mV), während das letzte Zeitmeßgerät durch den Druckanstieg der einfallenden Welle gestartet und den der reflektierten gestoppt wird (Trigger level: 500 mV).

5.4.2. Mischapparatur: Das Befüllen des Niederdruckteils erfolgt über eine Mischapparatur, deren Aufbau in Abb. 4 skizziert ist. Kernstück ist ein 20-l-Kolben. Mit der Öldiffusionspumpe (PD 400) läßt sich die Mischapparatur und zusätzlich der gesamte Nieder-

druckteil bis auf $2 \cdot 10^{-4}$ mbar evakuieren. Die Leck- bzw. Ausgasungsrate ist kleiner als 10^{-4} mbar/min. Die Überprüfung des Endvakuums erfolgt mit einem Ionisationsvakuummeter der Firma Leybold-Heraeus (Typ Inovac IM 110 D). Die notwendigen Druckmessungen werden mit einem 10- und 1000-Torr-MKS-Baratron (Typ 221-AHS-D-10 SP und 1000 SP) durchgeführt. Die Meßwerte aller Baratron-Druckaufnehmer können über eine Weiche auf einem Keithley-Multimeter (Typ 172 A) angezeigt werden.

Das Mischsystem sowie das ganze Stoßrohr können über drei Luftthermostaten bis zu Temperaturen von 80°C aufgeheizt werden. Das erlaubt auch die Untersuchung von schwerer flüchtigen Substanzen.

5.4.3. Analysensystem: Die GC-Analyse erfolgt durch direkte Probenahme aus der Gasphase³⁶⁾. Probenschleife und Probenahmeventil werden ständig auf einer Temperatur von 100°C gehalten. Die GC-Analyse erfolgt mit einem Gerät der Firma Intersmat (Typ SP FB) und die Integration mit dem Spectra-Physics-Integrator (Typ SP 4100). Die Analytik erlaubt es, Substanzbeimischungen von <0.2% zu erfassen.

5.4.4. Druckverlauf: Der Druckverlauf wird durch die verwendete Folienart stark beeinflusst. Hostaphan-Folien (Kalle-Hoechst) erwiesen sich als gut geeignet. In Tab. 28 ist der mit einem Wilka-Manometer (Kl. 1.0, NG 100, Bereich -1 bis 9 bar) mit Schleppzeiger ermittelte Berstdruck der Folien zusammengestellt.

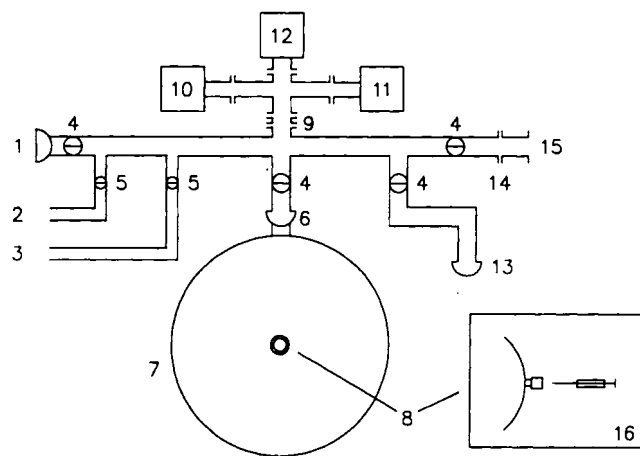


Abb. 4. Skizze der Mischapparatur

1: Anschluß Öldiffusionspumpe (Leybold-Heraeus PD 400); 2: zweite Gaszuleitung (Rotulex 13/5) für gasförmige Proben; 3: erste Gaszuleitung Argon; 4: Hg-Überdruckventil; 5: Eckventil (Witeg 15 mm); 6: Eckventil (Witeg 4 mm); 7: Glas-Glas-Übergang (Rotulex 41/25); 8: 20-Liter-Kolben; 9: Einspritzsystem für flüssige Proben; 10: Rührstab; 11: Glas-Metall-Übergang (Schott NW 10) auf Faltenbalg (Leybold-Heraeus NW 16); 12: 1000-Torr-Baratron (MKS 221-AHS-D-1000 SP); 13: 10-Torr-Baratron (MKS 221-AHS-D-10 SP); 14: Ionisationsvakuummeter (Leybold-Heraeus Ionivac IM 110 D, Meßröhre IE 10); 15: Anschluß 250-ml-Kolben für feste Proben; 16: Glas-Metall-Übergang (Schott NW 20) auf Faltenbalg (Leybold-Heraeus NW 25); 17: Anschluß Stoßrohr; 18: Seitenansicht des Einspritzsystems.

Tab. 28. Berstdruck der Hostaphan-Folien

Folienstärke [μm]	19	36	50	75
Berstdruck [bar]	1.4	3.8	5.2	7.2

In Abb. 5 ist repräsentativ der mit Helium als Treibgas und Argon als Laufgas mit einer 50- μm -Folie aufgenommene Druckverlauf wiedergegeben.

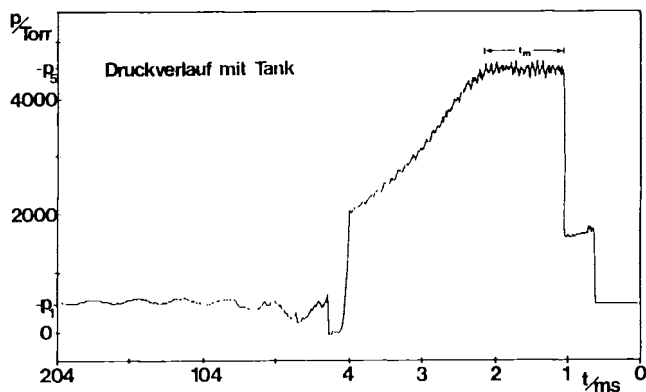


Abb. 5. Druckverlauf bei geöffnetem Tank

5.4.5. *Verfahrensweise*: Zu Beginn einer Meßreihe (etwa 5–8 Versuche) werden 10–20 μ l der Substanz in den zuvor evakuierten 20-Liter-Kolben des Mischsystems eingespritzt und die Partialdrücke mittels des 10-Torr-Druckmeßgerätes bestimmt. Anschließend wird der Kolben bis zum Außendruck mit Argon befüllt, und Anfangs- sowie Enddruck werden registriert (1000-Torr-Druckmeßgerät).

Vor einer Messung werden Rohr und Tank evakuiert, die Ventile zu den Pumpen werden geschlossen und die Anfangswerte des 1000-Torr-Absolut- und des 1000-Torr-Differenzdruckmessers notiert. Die Druckdifferenz wird mittels des MSK-Differenzdruckmessers verfolgt und über ein Feindosierventil ausgeglichen. Anschließend werden beide Rohrventile und die Sicherheitsventile zur Mischapparatur und zum Differenzdruckmesser geschlossen. Während das Treibgas (Helium) über ein Magnetventil (Herion 3/2 Wege) in den Hochdruckteil eingelassen wird, werden gleichzeitig die beiden Kugelventile geöffnet. Nach dem Bersten der Membran werden diese sofort wieder geschlossen. Der mittels des Transientenrecorders aufgezeichnete Druckverlauf kann nun auf dem xt -Schreiber ausgegeben und die Reaktionsmischung per GC analysiert werden. Währenddessen wird der Tank erneut evakuiert und der Enddruck im Stoßrohr mit Hilfe des Differenzdruckmessers bestimmt. Zur Reinigung des Rohrs und zum Einspannen einer neuen Membran kann der Hochdruck- gegenüber dem Niederdruckteil seitlich verschoben werden. Die Gesamtzeit für eine Messung beträgt etwa 1 bis 1.5 Stunden.

5.4.6. Auswertung

5.4.6.1. *Bestimmung der Reaktionszeit*: Die Reaktionszeit kann nicht unmittelbar aus der mittels des Druckaufnehmers aufgezeichneten Druckkurve abgelesen werden. Vielmehr ist eine Korrektur erforderlich, die zwei Effekte berücksichtigt.

Zum einen ist die Reaktionszeit an verschiedenen Orten der Probenzone unterschiedlich, da das Zeitintervall zwischen dem Ein-

treffen der reflektierten Stoßwelle und dem der Abkühlwelle vom Abstand zur Endplatte abhängt.

Zum anderen verursacht die Abkühlwelle eine Expansion des Gases und damit eine Verschiebung der einzelnen Probenabschnitte, welche durch die Sogwirkung des Tanks noch verstärkt wird.

Die gemessene Dwell-Time (t_m) wird deshalb nach einer von Lifshitz und Schechner³⁷⁾ angegebenen Beziehung korrigiert.

Da der durch die Verdünnungswelle hervorgerufene Druck- und Temperaturabfall nicht spontan, sondern relativ langsam erfolgt, läuft die Reaktion auch während der Abkühlphase zu einem gewissen Teil weiter. Für die genaue Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten muß daher eine weitere Dwell-Time-Korrektur vorgenommen werden, was mit einer von Tschuikow-Roux³⁸⁾ abgeleiteten Beziehung erfolgt.

5.4.6.2. *Bestimmung der Reaktionstemperatur*: Die Reaktionstemperatur kann entweder aus der Geschwindigkeit der Stoßwelle abgeleitet werden (Absolute Methode) oder komparativ mit Hilfe einer Referenzreaktion bestimmt werden. In der vorliegenden Arbeit wurde bei Absolutmessungen das von Parrott⁴²⁾ beschriebene Auswertverfahren angewandt. Bei der komparativen Methode wird die Reaktionstemperatur aus dem Umsatz der Referenzreaktion berechnet. Eine genaue Beschreibung sowie eine Diskussion der Methode eigenen Fehler findet sich bei Tsang⁴³⁾.

5.4.7. *Testmessungen*: Als Testsystem wurde die Umlagerung Cycloheptatrien \rightarrow Toluol gewählt, deren Kinetik wiederholt untersucht wurde³⁹⁾. Die zwischen 564 und 790 °C ermittelten Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung (s. Tab. 29) zeigen eine Temperaturabhängigkeit, die sich durch die Arrhenius-Gleichung (12) beschreiben läßt. Wie Tab. 30 ausweist, ist eine sehr gute Übereinstimmung mit der Literatur gegeben.

$$k = (6.3 \pm 1.4) \cdot 10^{13} \exp[-(51.2 \pm 0.6)\text{kcal}/RT] \text{ s}^{-1} \quad (12)$$

Tab. 30. Aktivierungsparameter der Cycloheptatrien \rightarrow Toluol-Umlagerung

log A [s ⁻¹]	Ea [kcal/mol]	Temp. [°C]	Methode	Lit.
13.54	51.1 \pm 0.8	363 - 408	statisch	37a
13.9 \pm 0.3	52.1 \pm 0.8	343 - 431	stirred flow	37b
13.6 \pm 0.3	51.1 \pm 2.4	717 - 977	Stoßrohr	37c
13.6 \pm 0.1	52.0 \pm 0.5	527 - 857	VLPP	37d
13.5 \pm 0.2	50.0 \pm 1.4	627 - 1027	Stoßrohr	37e
13.8 \pm 0.1	51.2 \pm 0.6	575 - 796	Stoßrohr	diese Arbeit

Tab. 29. Geschwindigkeitskonstanten der Cycloheptatrien \rightarrow Toluol-Umlagerung

Temp °C	564	564	578	596	603	609	614	617	628	637	638	641	643	651	652	657	660	662	663	664
k [s ⁻¹]	3.25	2.34	4.16	7.56	11.1	14.4	12.1	17.7	24.1	41.8	27.8	35.1	41.9	57.4	45.7	71.7	63.2	54.2	65.3	72.5
Temp °C	667	668	675	679	685	694	700	700	707	707	711	711	715	716	717	722	725	729	729	731
k [s ⁻¹]	69.1	72.1	104.	145.	117.	174.	177.	219.	244.	227.	258.	276.	314.	346.	332.	354.	354.	408.	546.	482.
Temp °C	733	736	746	751	752	754	766	770	773	777										
k [s ⁻¹]	475.	508.	734	783.	740.	1206	822.	997.	1244	1461										

CAS-Registry-Nummern

1E: 624-64-6 / 1Z: 590-18-1 / 2E: 19550-88-0 / 2Z: 19550-87-9 /
 3E: 692-48-8 / 3Z: 692-47-7 / 4E: 120362-94-9 / 4Z: 120362-91-6 /
 5E: 120362-93-8 / 5Z: 120362-92-7 / 6E: 54290-40-3 / 6Z: 54429-
 93-5 / 7E: 75245-21-5 / 7Z: 75245-22-6 / 8E: 931-89-5 / 8Z: 931-
 87-3 / Cycloheptatrien: 544-25-2 / tert-Butylethylketon: 564-04-5 /
 Pivalinaldehyd: 630-19-3 / Pinakolin: 75-97-8

- ¹⁾ B. S. Rabinovitch, K. W. Michel, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 5065.
- ²⁾ ^{2a)} P. Jeffers, W. Shaub, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 7706. — ^{2b)} P. M. Jeffers, *J. Phys. Chem.* **78** (1974) 1469.
- ³⁾ ^{3a)} N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 8127. — ^{3b)} U. Burkert, N. L. Allinger, *Molecular Mechanics*, ACS Monograph 177, American Chemical Society, Washington 1982.
- ⁴⁾ W. R. Roth, H.-W. Lennartz, *Chem. Ber.* **113** (1980) 1806.
- ⁵⁾ J. D. Cox, G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London 1970.
- ⁶⁾ J. B. Pedley, R. D. Naylor, S. P. Kirby, *Thermochemical Data of Organic Compounds*, Chapman and Hall, London 1986.
- ⁷⁾ R. B. Turner, D. E. Nettleton jr., M. Perelman, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 1430.
- ⁸⁾ R. B. Turner, B. J. Mallon, M. Tichy, W. v. E. Doering, W. R. Roth, G. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 8605.
- ⁹⁾ D. W. Rogers, H. von Voithenberg, N. L. Allinger, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 36.
- ¹⁰⁾ R. B. Turner, W. R. Meador, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 4133.
- ¹¹⁾ O. Ermer, *Struct. Bonding (Berlin)* **27** (1976) 161.
- ¹²⁾ S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, J. Wiley & Sons, New York 1976.
- ¹³⁾ A. Almeningen, I. M. Anfinsen, A. Haaland, *Acta Chem. Scand.* **24** (1970) 43; S. Kondo, Y. Sakurai, E. Hirato, Y. Morino, *J. Mol. Spectrosc.* **34** (1970) 231; I. Tokue, T. Fukuyama, K. Kuchitsu, *J. Mol. Struct.* **23** (1974) 33.
- ¹⁴⁾ O. Ermer, S. Lifson, *Tetrahedron* **30** (1974) 2435.
- ¹⁵⁾ O. Ermer, *Angew. Chem.* **86** (1974) 672; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13** (1974) 604.
- ¹⁶⁾ O. Ermer, *Aspekte von Kraftfeldrechnungen*, Wolfgang Bauer Verlag, München 1981.
- ¹⁷⁾ M. Trettebert, *Acta Chem. Scand., Sect. B*, **29** (1975) 29.
- ¹⁸⁾ F. A. L. Anet, I. Yavari, *Tetrahedron* **34** (1978) 2879.
- ¹⁹⁾ W. Grimme, L. Schumachers, W. R. Roth, R. Breuckmann, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3197.
- ²⁰⁾ ^{20a)} W. Tsang, *Int. J. Chem. Kin.* **5** (1973) 651. — ^{20b)} W. Tsang, *Int. J. Chem. Kin.* **2** (1970) 311.
- ²¹⁾ A. Lifshitz, S. H. Bauer, E. L. Resler, *J. Chem. Phys.* **38** (1963) 2056.
- ²²⁾ D. R. Stuhl, E. F. Westrum jr., G. C. Sinke, *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, J. Wiley & Sons, New York 1969.
- ²³⁾ R. B. Cundall, T. F. Palmer, *Trans. Faraday Soc.* **57** (1961) 1936.
- ²⁴⁾ D. Lenoir, D. Malwitz, B. Meyer, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 2965; J. E. Gano, D. Lenoir, B.-S. Park, B. A. Roesner, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 5636.
- ²⁵⁾ W. R. Roth, *Chimia* **20** (1966) 229.
- ²⁶⁾ U. H. Andrews, J. E. Baldwin, M. W. Grayston, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 287.
- ²⁷⁾ ^{27a)} V. Staemmler, *Theor. Chim. Acta* **45** (1977) 89; V. Staemmler, R. Jaquet in *Energy Storage and Redistribution*, J. Hinze (Ed.), S. 261, Plenum Press, New York 1983. — ^{27b)} R. J. Buenker, S. D. Payerimhoff, *Chem. Phys.* **9** (1974) 75.
- ²⁸⁾ J. E. Douglas, B. S. Rabinovitch, F. S. Looney, *J. Chem. Phys.* **23** (1955) 315.
- ²⁹⁾ V. Staemmler, persönliche Mitteilung, September 1988 an W. R. Roth.
- ³⁰⁾ J. J. Russel, J. A. Seetula, R. S. Timonen, D. Gutman, D. F. Nava, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 3084.
- ³¹⁾ W. R. Roth, H.-W. Lennartz, W. v. E. Doering, W. R. Dolbier jr., J. C. Schmidhauser, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 1883.
- ³²⁾ M. F. Ansell, M. A. Davis, J. W. Hancock, W. J. Hickinbottom, P. G. Holton, A. A. Hyatt, *J. Chem. Soc.* **1955**, 2705.
- ³³⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53901, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ³⁴⁾ D. Brodalla, D. Mootz, R. Boese, W. Obwald, *J. Appl. Cryst.* **18** (1985) 316.
- ³⁵⁾ A. Bar-Nun, A. Lifshitz, *J. Chem. Phys.* **47** (1976) 2878.
- ³⁶⁾ H. L. Goltz, J. B. Moffat, *J. Chromatogr. Sci.* **8** (1970) 596.
- ³⁷⁾ A. Lifshitz, A. Schechner, *Isr. J. Chem.* **12** (1974) 729.
- ³⁸⁾ E. Tschuikow-Roux, *Physics of Fluids* **8** (1965) 821.
- ³⁹⁾ ^{39a)} K. N. Klump, J. P. Chesick, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 130. — ^{39b)} W. C. Herndon, L. L. Lowrey, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 1922. — ^{39c)} B. J. Gaynor, R. G. Gilbert, K. D. King, J. C. Mackie, *Int. J. Chem. Kinet.* **8** (1976) 695. — ^{39d)} S. H. Luu, L. Glänzer, J. Troe, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **79** (1975) 855.
- ⁴⁰⁾ R. P. Bell, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A*, **154** (1936) 414; M. G. Evans, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* **32** (1936) 1340; G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 334.
- ⁴¹⁾ J. E. McMurry, *Acc. Chem. Res.* **16** (1983) 405.
- ⁴²⁾ T. K. Parrott, *Dissertation*, Univ. London 1977.
- ⁴³⁾ W. S. Tsang, *J. Chem. Phys.* **40** (1964) 1171.

[340/88]