

Rotationsbarrieren Vinyl-substituierter Olefine

William von E. Doering^{*a}, Wolfgang R. Roth^{*b}, Frank Bauer^b, Martin Boenke^b, Rolf Breuckmann^b, Joerg Ruhkamp^b und Otto Wortmann^b

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

Fakultät für Chemie der Universität Bochum^b,
Postfach 102148, W-4630 Bochum 1, F.R.G.

Eingegangen am 16. Januar 1991

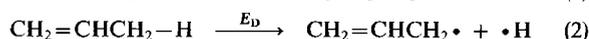
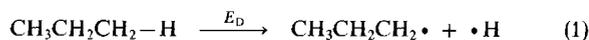
Key Words: Allyl stabilisation energy / Calculations, force field / Rotational barrier, intrinsic / Gas-phase kinetics

Rotational Barriers of Vinyl-Substituted Olefines

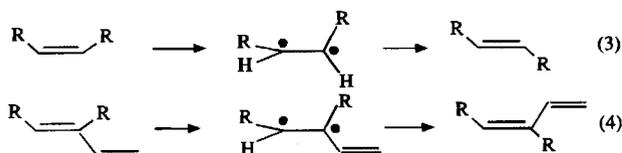
For the vinyl-substituted olefines **1–14** activation parameters for the geometrical isomerisation have been determined in the gas-phase. By comparison of these barriers with the corresponding ones of the isolated double bonds, each corrected by

the contribution of the steric energy to the ground and transition state, a value of $13.5 \pm 1.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ for the allyl stabilisation energy (ASE), defined as replacement of alkyl by vinyl, has been derived.

Die Allyl-Stabilisierungs-Energie (ASE) ist ein Datum von großer praktischer Bedeutung und wegen ihres Bezugs zur Allyl-Resonanz-Energie (ARE) auch von theoretischem Interesse. Ursprünglich wurde sie anschaulich als die Differenz zwischen der C–H-Dissoziationsenergie des Propans und Propens definiert¹⁾.



Ihrer Natur nach ist die ASE demnach ein Substituenteneffekt, und ihre Bestimmung sollte daher nicht zwangsläufig an die Analyse von Dissoziationsenergien gebunden sein. Einen alternativen Weg haben Doering und Beasley²⁾ aufgezeigt, die durch Vergleich der Rotationsbarrieren olefinischer Doppelbindungen mit denen der entsprechenden, Vinyl-substituierten Derivate die ASE abgeleitet haben.



Bei der Auswertung der Doering-Beasley-Experimente ergaben sich jedoch Schwierigkeiten in bezug auf die Behandlung der Alkyl-Substituenten. Nachdem wir in einer vorausgehenden Arbeit³⁾ gezeigt haben, daß die Rotationsbarrieren isolierter Doppelbindungen sich mit einer vom Substitutionsgrad unabhängigen Torsionsbarriere („intrinsic Rotationsbarriere“) beschreiben lassen, wenn um die sterischen Energiebeiträge der Grund- und Übergangszustände korrigiert wird, ist der Weg für eine Reevaluierung frei, wobei wir die Untersuchung jetzt auf eine breite experimentelle Basis gestellt haben.

Nachdem die ASE inzwischen eine sehr genau bekannte Größe ist⁴⁾, liegt das Interesse an der Analyse vorrangig in der Methode. Es soll geprüft werden, ob diese experimentell sehr einfachen Messungen, die auch mit anderen Substituenten durchgeführt werden können, grundsätzlich zur Bestimmung von Radikalstabilisierungsenergien geeignet sind.

1. Substrate

In Schema 1 sind die Olefine zusammengestellt, die in dieser Arbeit analysiert werden. Von diesen waren **1, 8–11, 13** und **14** bekannt. Die übrigen wurden durch Wittig-Reaktion (2), Grignard-Kopplung (3, 4, 5 und 12), Barton-Kellogg-Reaktion⁵⁾ (6) und McMurry-Reaktion (7)⁶⁾ aufgebaut. Die Festlegung der (Z)- und (E)-Konfigurationen gelang bei den Olefinen **1–7** mit Hilfe der NOE-Differenzspektren, bei den Hexatrienen **8–14** aufgrund der thermischen Cyclisierung der (Z)-Isomeren zu den entsprechenden 1,3-Cyclohexadienen.

2. Rotationsbarrieren

Die Rotationsbarrieren für die geometrische Isomerisierung der Verbindungen **1–14** wurden durch kinetische Messungen in der Gasphase ermittelt, wobei die Apparatur sowie die Meßtechnik gleich der in Lit.⁷⁾ waren. Die Messungen umspannten jeweils einen Temperaturbereich von 60 bis 70°C, wobei bis zu 17 Geschwindigkeitskonstanten ermittelt wurden, die im experimentellen Teil aufgelistet sind. Die Umlagerungen **8E** → **8Z**, **9E** → **9Z** sowie **10E** → **10Z** wurden auch mit der Single-Pulse-Stoßrohrtechnik verfolgt, wobei die Reaktion von **8** mit der absoluten Methode, die von **9** und **10** mit **8E** als Referenz gemessen wurde⁸⁾. Die Apparatur sowie die Meßtechnik waren gleich wie in Lit.³⁾. Die aus der Temperaturabhängigkeit dieser Geschwindigkeitskonstanten abgeleiteten Arrhenius-Parameter sind zu-

Schema 1. In dieser Arbeit analysierte geometrische Isomerisierungen

clisierung zu einem Vinylcyclobuten (**15**) nicht ausgeschlossen werden.

Tab. 1. Arrhenius- und Aktivierungs-Parameter der geometrischen Isomerisierung der Olefine **1**–**14**

Reaktion	$T_m^{a)}$	log A	$E_a^{b)}$	$\Delta S^\ddagger^{c)}$	$\Delta H^\ddagger^{b)}$
1E → 1Z	393	13.82±0.11	54.0±0.3	1.1	52.7
1Z → 1E	393	13.79±0.09	53.6±0.3	1.0	52.3
2E → 2Z	399	14.20±0.23	54.9±0.7	2.5	53.5
2Z → 2E	399	14.11±0.21	54.3±0.6	2.5	52.9
3E → 3Z	395	14.18±0.14	54.2±0.4	2.5	52.8
3Z → 3E	395	14.11±0.12	53.8±0.4	2.5	52.4
4E → 4Z	365	13.93±0.03	50.9±0.1	1.7	49.6
4Z → 4E	365	13.84±0.04	50.4±0.1	1.3	49.1
5E → 5Z	374	13.88±0.06	51.7±0.2	1.4	50.4
5Z → 5E	374	13.88±0.04	51.8±0.1	1.4	50.5
6E → 6Z	298	13.61±0.04	44.1±0.1	1.0	43.0
6Z → 6E	298	13.72±0.02	44.1±0.1	1.0	43.0
7E → 7Z	295	13.15±0.08	42.0±0.2	-1.7	40.9
7Z → 7E	295	13.15±0.08	41.8±0.2	-1.7	40.7
8E → 8Z	334	13.43±0.02	45.5±0.1	-0.5	44.3
		12.9 ²⁾	43.3 ²⁾		
		12.7 ¹⁰⁾	43.3 ¹⁰⁾		
		13.4 ⁷⁾	45.5 ⁷⁾		
	614 ^{d)}	13.2±0.2	44.1±0.7		
9E → 9Z	331	13.62±0.07	46.0±0.2	0.4	44.8
	647 ^{d)}	13.54±0.13	45.8±0.6		
10E → 10Z	333	13.64±0.01	45.9±0.02	0.5	44.7
	627 ^{d)}	13.38±0.25	45.0±0.6		
11E → 11Z	290	13.46±0.08	44.1±0.2	-0.2	43.0
12E → 12Z	265	13.22±0.03	39.98±0.1	-1.3	38.9
13E → 13Z	331	13.75±0.13	46.2±0.4	1.0	45.0
		12.28 ¹¹⁾	42.4 ¹¹⁾		
14E → 14Z	285	13.46	45.2	-1.4	44.1 ²⁾
15 → 8E	103	13.04±0.07	27.5±0.1	-1.3	26.8
8Z → 16	163	11.80±0.04	29.3±0.1	-7.3	29.0
		11.85 ¹²⁾	29.9 ¹²⁾		
9Z → 17	125			-4.9	28.9 ¹³⁾
11Z → 19	101			-12.4	26.1 ¹³⁾
12E → 21	265	12.32±0.13	35.9±0.3	-5.3	34.9
21 → 12E	265	11.88±0.13	35.6±0.3	-7.3	34.6
17 → 18	330	12.51±0.20	38.9±0.6	-4.7	37.7
18 → 17	330	12.64±0.20	41.4±0.6	-4.1	40.2
18 → 19	330	12.67±0.30	41.4±0.7	-4.0	40.2
19 → 18	330	12.66±0.30	40.7±0.8	-4.0	39.5

^{a)} [°C]. — ^{b)} [kcal mol⁻¹]. — ^{c)} [cal K⁻¹ mol⁻¹]. — ^{d)} Stoßrohr-Wert. s. Text.

sammen mit den hieraus resultierenden Aktivierungsparametern in Tab. 1 zusammengestellt.

Für die Olefine **1**–**7**, bei denen die Isomerisierung zu Gleichgewichtsgemischen führt, wurden die Messungen jeweils ausgehend vom (*Z*)- sowie (*E*)-Isomeren verfolgt. Da die Gleichgewichtskonstanten unbekannt waren, erfolgte die Auswertung durch Simulation, wobei mit Hilfe einer Marquadt-Routine⁹⁾ das Reaktionsschema einer reversiblen Reaktion erster Ordnung an die experimentellen Daten angepaßt wurde. Für **7** wurde auch die Gleichgewichtszusammensetzung über einen großen Temperaturbereich (260 bis 380°C) direkt bestimmt.

Für die geometrische Isomerisierung von 1,3-Dienen hatte Frey¹⁴⁾ auf die Möglichkeit eines electrocyclischen Reaktionsweges über ein intermediäres Cyclobuten hingewiesen. Für die Olefine **1**–**7** kommt ein solcher Mechanismus aus strukturellen Gründen nicht in Frage. Der Weg über den Bruch einer π -Bindung wird hier erzwungen. Nicht so für die Triene **8**–**14**. *A priori* kann hier die intermediäre Cy-

Eine eindeutige Aussage gibt jedoch das in Abb. 1 dargestellte Energieprofil der Thermolyse von **8** bzw. **15**. Die Bildungsenthalpien der Grundzustände wurden für **8E** und **8Z** aus den bekannten Hydrier-Wärmen¹⁵⁾ und für **15** aus Kraftfeld-Rechnungen^{16c)}, die der Übergangszustände aus

kinetischen Messungen (s. Tab. 1) abgeleitet. Bei der Thermolyse von **15**¹⁹⁾ ist das *trans*-Hexatrien **8E** das alleinige Reaktionsprodukt. Die hierbei beobachtete, nach außen gerichtete Rotation des Substituenten bei der Cyclobuten-Ringöffnung steht, was Richtung und Selektivität angeht, in Einklang mit dem Verhalten anderer elektronenarmer Substituenten²⁰⁾. Bei einer analytischen Nachweisgrenze von 0.1% ergibt sich damit für den hypothetischen Reaktionskanal **15** → **8Z** ein Übergangszustand, dessen Gibbs-Aktivierungsenergie um mindestens 6 kcal mol⁻¹ über dem liegt, der zum beobachteten Produkt **8E** führt. Für diese Reaktion wurde eine Aktivierungsenthalpie von 26.8 kcal mol⁻¹ (s. Tab. 1) gefunden, was bedeutet, daß für die Isomerisierung **8E** → **8Z** bei Annahme vergleichbarer *A*-Faktoren der ein- und zweistufige Reaktionskanal sich in ihren Aktivierungsschwellen um mindestens 6.4 kcal mol⁻¹ unterscheiden.

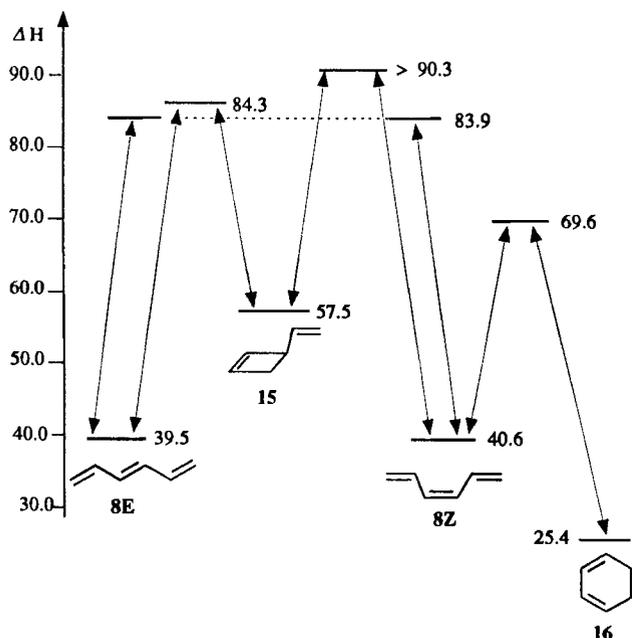


Abb. 1. Energieprofil [kcal mol⁻¹] der Thermolyse von **8** bzw. **15**

Das in Abb. 1 wiedergegebene Energieprofil macht verständlich, warum bei der Thermolyse von **8E** 1,3-Cyclohexadien (**16**) als alleiniges Reaktionsprodukt beobachtet wird. Mit einer Aktivierungsenthalpie von 29.0 kcal mol⁻¹ (s. Tab. 1) für **8Z** → **16** bleibt die Konzentration des bei der Thermolyse von **8E** intermediär gebildeten *cis*-Hexatriens **8Z** unter 1%. Wegen der schnellen Folgereaktion **8Z** → **16** braucht daher bei der Auswertung der geometrischen Isomerisierung **8E** → **8Z** die Rückreaktion nicht berücksichtigt zu werden. Wie die Aktivierungsparameter für die Cyclisierung **11Z** → **19** bzw. **9Z** → **17** zeigen (s. Tab. 1), gilt das auch für die substituierten Derivate.

Bei den substituierten Hexatrienen **9**–**14** schließt sich an die Cyclisierung der Triene eine Sequenz von 1,5-Pentadienyl-Wasserstoff-Verschiebungen an, die jedoch für die Fragestellung unbedeutend sind und repräsentativ nur für die Methylcyclohexadiene **17**, **18** und **19** analysiert wurden. In diesem Fall ist ein Zugang zu dem Gleichgewichtssystem

der drei Isomeren ausgehend von **9**, **13** und **11** möglich. Die Gleichgewichtseinstellung kann hier ausgehend von jedem der Gleichgewichtspartner verfolgt werden. Durch Anpassung des vereinigten Datensatzes an das in Schema 2 formulierte Reaktionsschema wurden die das Gleichgewicht beschreibenden Geschwindigkeitskonstanten (s. Exp. Teil) erhalten, wobei die Optimierung mit Hilfe einer Marquardt-Routine⁹⁾ erfolgte. Die aus den Geschwindigkeitskonstanten abgeleiteten Aktivierungsparameter sind in Tab. 1 aufgelistet. Wie Tab. 2 zeigt, stimmen die aus diesen Daten abgeleiteten Reaktionsenthalpien innerhalb der Fehlergrenze gut mit den entsprechenden Kraftfeld-Werten überein.

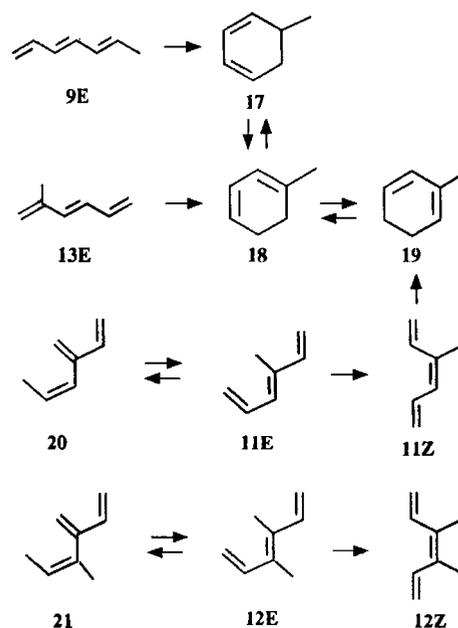
Tab. 2. Reaktionsenthalpien [kcal mol⁻¹]

	$\Delta\Delta H^*$	ΔH_f^0 (Produkt) ^{a)}	ΔH_f^0 (Edukt) ^{a)}	ΔH_R
17 ← 18	-2.5	18.59	16.22	-2.37
17 ← 19	-1.8	18.59	16.39	-2.20
18 ← 19	+0.7		16.39	+0.17

a) MM2ERW-Kraftfeld^{18c)}.

Bei **11** und **12** erfolgt konkurrierend zu der geometrischen Isomerisierung eine zu **20** bzw. **21** führende 1,5-Wasserstoff-Verschiebung, die jedoch unter den Reaktionsbedingungen reversibel ist, so daß diese Produkte bei Reaktionsende wieder vollständig verschwunden sind. Der Auswertung lagen hier die in Schema 2 wiedergegebenen Reaktionsgleichungen zugrunde. Bei **11E** war die intermediäre Gleichgewichtskonzentration von **20** klein, und auf die Bestimmung der das Gleichgewicht beschreibenden Geschwindigkeitskonstanten wurde verzichtet, für **12E** → **21** finden sich die zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten im experimentellen Teil, und die Aktivierungsparameter in Tab. 1.

Schema 2



3. Intrinsische Rotationsbarrieren

Die intrinsischen Rotationsbarrieren ergeben sich aus den experimentellen Rotationsenthalpien durch Korrektur um die sterischen Beiträge von Grund- und Übergangszuständen³⁾. Wie Abb. 2 verdeutlicht, sind diese Werte nicht davon abhängig, von welcher Seite aus die Reaktion analysiert wird.

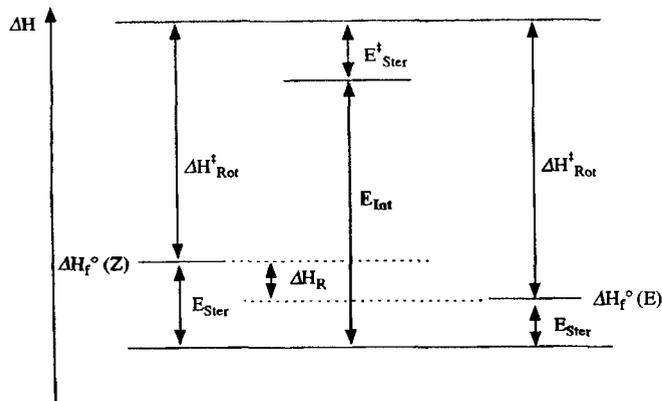


Abb. 2. Intrinsische Rotationsbarriere (E_{int})

Tab. 3. Intrinsische Rotationsbarrieren [kcal mol^{-1}] der Olefine 1–14

Substrat	ΔH_f° ^{a)}	E_{Ster} ^{a)}	ΔH_{Rot}^\ddagger ^{b)}	H_{Ster}^\ddagger ^{a)}	E_{int}
1Z	8.36	5.4	52.3	1.8	55.9
1E	8.20	5.2	52.7	1.8	56.1
2Z	3.39	6.3	52.9	2.4	56.8
2E	3.22	6.1	53.5	2.4	57.2
3Z	-3.84	7.0	52.4	3.9	55.5
3E	-3.90	6.9	52.8	3.9	55.8
4Z	-8.47	9.9	49.1	4.0	55.0
4E	-8.45	9.9	49.6	4.0	55.5
5Z	-2.98	9.0	50.5	3.4	56.1
5E	-2.74	9.2	50.4	3.4	56.2
6Z	-8.60	18.7	43.0	5.7	56.0
6E	-8.05	19.2	43.0	5.7	56.5
7Z	20.07	11.0	40.7	4.9	46.8
7E	20.21	11.1	40.9	4.9	47.1
8E	39.30 ¹⁵⁾	2.6	44.3	1.2	45.7
8Z	40.30 ¹⁵⁾				
9E	31.00	3.4	44.8	1.2	47.0
10E	22.80	4.2	44.7	1.2	47.7
11E	32.80	5.2	43.0	1.6	46.6
12E	28.48	9.9	38.9	2.2	46.6
13E	31.40	2.4	45.0	1.0	46.4
14E	23.40	2.2	44.1	0.7	45.6

^{a)} Kraftfeld-Werte, s. Text. — ^{b)} S. Tab. 1.

Bei einer analogen Analyse der intrinsischen Rotationsbarriere nicht konjugierter Olefine hatten wir gezeigt, daß die sterischen Beiträge mit Hilfe von Kraftfeld-Rechnungen

bestimmt werden können³⁾. In der gleichen Weise haben wir nun die Olefine 1–14 analysiert, wobei wir ein modifiziertes MM2-Kraftfeld benutzt haben, das auch die Berechnung konjugierter Olefine gestattet^{18c)}.

Die sterischen Energien der Grundzustände fallen unmittelbar bei der Berechnung der jeweiligen Bildungsenthalpien an. Bei den Übergangszuständen wurde von dem Modell eines orthogonalen Diradikals ausgegangen²¹⁾, wobei die Radikalzentren einen Abstand von 1.47 Å und eine trigonalplanare Geometrie mit Bindungswinkeln von 120° anstreben²²⁾. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Ein unmittelbarer Test auf die Güte der Kraftfeld-Rechnungen ergibt sich aus dem Vergleich der jeweils ausgehend vom (Z)- bzw. (E)-Isomeren berechneten E_{int} -Werte. Die sich hier ergebenden Differenzen reflektieren unmittelbar den Fehler bei der Berechnung der sterischen Energie der Grundzustände. Wie die Daten der Tab. 3 ausweisen, beträgt die mittlere Abweichung hier $\pm 0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$.

4. Allyl-Stabilisierungs-Energie (ASE)

Die in Tab. 3 aufgelisteten intrinsischen Rotationsbarrieren lassen sich in zwei Gruppen aufteilen, die Barrieren der Diene 1–6 mit einem Mittelwert von $56.1 \pm 0.6 \text{ kcal/mol}$ und die der Triene 7–14 mit einem Mittelwert von $46.6 \pm 0.6 \text{ kcal/mol}$. Vergleicht man diese Werte mit der entsprechenden Barriere isolierter Doppelbindungen von 65.9 ± 0.9 ³⁾, dann resultiert pro Vinyl-Substituent eine Absenkung der Torsionsbarriere um $9.8 \pm 1.1 \text{ kcal mol}^{-1}$. Um aus dieser Größe die Allyl-Stabilisierungs-Energie (ASE) abzuleiten, muß um die konjugative Stabilisierung des Grundzustandes korrigiert werden. Dieser Effekt führt zu einer

Tab. 4. Thermochemische Konjugationsenergie [kcal mol^{-1}]

Reaktion	Hydrierwärme	konj. Energie ^{a)}
<chem>C=CC=CC=C</chem> → <chem>CCCCC</chem>	-19.19 ^{b)}	-7.72 / 2 = -3.86
<chem>C=CC=CC</chem> → <chem>CCCC</chem>	-26.91 ²³⁾	
<chem>C=CC=CC</chem> → <chem>CCCC</chem>	-23.45 ²³⁾	-3.72
<chem>C=CC=CC</chem> → <chem>CCCC</chem>	-27.17 ²³⁾	
<chem>C=CC=CC</chem> → <chem>CCCC</chem>	-26.31 ²³⁾	-3.85
<chem>C=CC=CC</chem> → <chem>CCCC</chem>	-30.16 ²³⁾	
<chem>CC=CC=CC</chem> → <chem>CCCCC</chem>	-26.61 ²³⁾	-3.63
<chem>CC=CC=CC</chem> → <chem>CCCCC</chem>	-30.24 ²³⁾	
<chem>CC=CC=CC</chem> → <chem>CCCCC</chem>	-24.67 ²³⁾	-3.63
<chem>CC=CC=CC</chem> → <chem>CCCCC</chem>	-28.30 ²³⁾	

^{a)} Definiert im thermodynamischen Sinn mit: stabilisierend = (-), destabilisierend = (+). — ^{b)} $\Delta H_f^\circ(8E) = 39.30 \text{ kcal mol}^{-1}$ ¹⁵⁾, $\Delta H_f^\circ(1,5\text{-Hexadien}) = 20.11 \text{ kcal mol}^{-1}$ ²³⁾.

Erhöhung der Rotationsbarriere und damit zu einer Verkleinerung des gemessenen Substituenteneffekts.

Wie Tab. 4 ausweist, zeigen Diene und Triene die gleiche thermochemische Konjugationsenergie von $3.7 \pm 0.1 \text{ kcal mol}^{-1}$, die keine außerhalb der Fehlergrenze liegende Abhängigkeit vom Substitutionsgrad erkennen läßt.

Für die konjugative Stabilisierung eines Radikals durch eine Vinyl-Gruppe erhalten wir somit einen Wert von $9.8 + 3.7 = 13.5 \pm 1.1 \text{ kcal mol}^{-1}$, der ebenfalls keine außerhalb der Fehlergrenze liegende Abhängigkeit vom Substitutionsgrad zeigt, wobei als Fehler die Wurzel aus der Summe der Fehlerquadrate der beiden intrinsischen Rotationsbarrieren und der thermochemischen Konjugationsenergie angesetzt wurde.

Tab. 5. Abhängigkeit der R-H-Dissoziationsenergie (D_{R-H}) [kcal mol⁻¹] vom Substitutionsgrad

R	$\dot{\text{C}}\text{H}_3$	$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}\dot{\text{C}}\text{H}_3$	$(\text{CH}_3)_3\dot{\text{C}}$
ΔH_f°	34.9 ± 0.2^{24c}	28.3 ± 0.4^{24c}	21.3 ± 0.7^{24c}	11.6 ± 0.4^{24c}
D_{R-H}	104.9	100.6	98.2	96.1

Diese Beobachtung scheint auf den ersten Blick überraschend, wenn man bedenkt, daß die Stabilität von Radikalen mit steigendem Substitutionsgrad ansteigt (s. Tab. 5). Die ASE macht jedoch keine Aussage über die absolute Stabilität von Radikalen, sondern nur über eine Stabilitätsdifferenz. Sie gibt Auskunft, um wieviel sich die Stabilität eines Radikals ändert, wenn wir einen Alkyl- durch einen Vinyl-Substituenten ersetzen, und augenscheinlich ist diese Differenz bei einem sekundären und tertiären Radikal gleich groß.

Wie aber können wir verstehen, daß bei der unterschiedlichen Stabilität von primären (1°), sekundären (2°) und ter-

Tab. 6. Abhängigkeit der Hydrier-Wärme und Radikalstabilität [kcal mol⁻¹] vom Substitutionsgrad (1°: prim.; 2°: sek.; 3°: tert.)

	Hydrier- wärme - Differenz	Σ D_{R-H}^a	Radikal- stabilis- Differenz ^{a)}	
$\text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow{32.69^{23}} \text{CH}_3-\text{CH}_3$	1° - 1°	0.00	201.2	0.0
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{29.71^{23}} \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1° - 2°	2.98	198.8	2.4
	2° - 2°	4.34	196.4	4.8
	2° - 2°	5.34	196.4	4.8
	1° - 3°	4.54	196.7	4.5
	2° - 3°	5.96	194.3	6.9
	3° - 3°	6.50	192.2	9.0

^{a)} S. Tab. 5.

tiären (3°) Radikalen die intrinsischen Rotationsbarrieren von Doppelbindungen praktisch keine Abhängigkeit vom Substitutionsgrad zeigen (s. Tab. 3)? Ist der Substituenteneinfluß auf ein Radikal und eine Doppelbindung möglicherweise gerade gleich groß? Wie aus den in Tab. 6 zusammengestellten Hydrier-Wärmen ersichtlich, scheint das in der Tat der Fall zu sein.

In Tab. 7 sind der hier abgeleiteten Allyl-Stabilisierungsenergie (ASE) Literatur-Werte gegenübergestellt. Die von Frey aus Umlagerungsreaktionen des Vinylcyclopropan²⁵ bzw. Vinylcyclobutans²⁶ abgeleiteten Werte sind deutlich kleiner. Der Grund liegt in einem systematischen Fehler. Diese Werte sind unmittelbar durch Vergleich der Aktivierungsenergien für die Ringöffnung von Alkyl- bzw. Vinyl-substituierten Drei- und Vierringen erhalten worden. Hierbei wird übersehen, daß die Bildung der intermediären Diradikale mit einer Aktivierungsschwelle verbunden ist, die für die stabilisierten und nicht stabilisierten Diradikale unterschiedlich ist³. Die höhere konformative Barriere der stabilisierten Diradikale täuscht dabei einen kleineren ASE-Wert vor.

Diese Schwierigkeit wird bei der Analyse von Rotationsbarrieren vermieden. Als echt einstufige Reaktion ist die Bildungsenthalpie des Übergangszustands hier identisch mit der des Diradikals. Konzeptionell ist die geometrische Isomerisierung von Doppelbindungen daher die ideale Reaktion zur Bestimmung von Substituenteneffekten von Radikalen. Die Fehlerbreite ergibt sich hier aus der Fehlerbreite der intrinsischen Rotationsbarrieren der Olefine und substituierten Olefine, wobei wir versucht haben durch einen hinreichend großen Datensatz eine statistisch gesicherte Aussage zu erhalten.

Tab. 7. Allyl-Stabilisierungs-Energien (ASE) [kcal mol⁻¹]

Methode bzw. Bezugsmolekül	ASE	Referenz
Rotationsbarrieren von Olefinen	13.5±1.1	d.Arbeit
Vinylcyclopropan-Umlagerung	11.9 - 14	Frey et al., 1964 ²⁵)
Vinylcyclobutan-Umlagerung	10.3 - 11.2	Frey et al., 1978 ²⁶)
	13.4±0.7	⁴⁾ und dort in Tab.6 ang.Lit.
	14.0±0.7	⁴⁾ und dort in Tab.7 ang.Lit.
	14.5±1.2	Bauer, 1991 ²⁷⁾
	14.2	Sharon et al., 1987 ²⁸⁾
	16.5	Trenwith et al., 1970 ²⁹⁾
	15.9	Tsang, 1969 ³⁰⁾
	14.4±1.1	Bauer, 1991 ²⁷⁾
	15.6	Trenwith et al., 1977 ³¹⁾

Der unmittelbare Zugang zur Allyl-Stabilisierungs-Energie ergibt sich über die Bildungsenthalpie der Allyl-Radikale. Als zusätzliche Größe wird hier die C-H-Dissoziationsenergie des Referenzmoleküls benötigt. Die Unsicherheitsgrenze ist also auch hier durch die Summe der Fehler zweier

Meßgrößen gegeben. Die Dissoziationsenergien sind in den letzten Jahren mehrfach nach oben korrigiert worden^{24a)}. In Tab. 7 wurden die neueren Werte von Gutman^{24c)} benutzt, was teilweise Unterschiede zu den Originalarbeiten bedingt. Die Zuverlässigkeit der Bildungsenthalpie der einzelnen Allyl-Radikale ist sehr unterschiedlich. Für den Grundkörper wurde mit mehreren Methoden ein übereinstimmender Wert gefunden, und dieser dürfte daher als sicher gelten⁴⁾. Abgeschwächt gilt das auch für das Methallyl-Radikal⁴⁾. Für das Butenyl-Radikal liegen mehrere Untersuchungen vor, wobei die neueren Arbeiten gut übereinstimmen. Die Bildungsenthalpie des Isopentenyl-Radikals wurde nur von zwei Arbeitsgruppen bestimmt, wobei der Trenwith-Wert insofern mit einem Vorbehalt behaftet ist, als mit der gleichen Methode auch beim Butenyl-Radikal ein deutlich zu hoher Wert gefunden wurde.

Die aus Rotationsbarrieren abgeleiteten Werte sind alle vom Typ des Butenyl- bzw. Isopentenyl-Radikals. Mit $13.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ist dieser Wert um ca. 1 kcal mol^{-1} kleiner als die direkt vom Butenyl- bzw. Isopentenyl-Radikal abgeleiteten Werte. Wenn diese Differenz auch innerhalb der Fehlerbreite der beiden Methoden liegt, bleibt die Frage nach möglichen Fehlern bei der Analyse der Rotationsbarrieren.

Bei dieser Analyse haben wir im Übergangszustand die Grundzustands-Konformation bezüglich der Substituenten an der Doppelbindung beibehalten³⁾. Die Berechtigung zu diesem Vorgehen ergibt sich bei den einfachen Olefinen aus der Beobachtung praktisch gleicher Aktivierungsentropien auch bei unterschiedlichen Substituenten und unterschiedlichem Substitutionsgrad ($\Delta S^\ddagger \approx 2.5 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)³⁾. Mit dem Übergang zu Vinyl-substituierten Olefinen ändert sich dieser Wert. Wie Tab. 1 zeigt, fällt die Aktivierungsentropie auf 1.65 bzw. $-0.4 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ beim Übergang zu Di- enen bzw. Trienen. Qualitativ ist das verständlich, da die relativ lose Kopplung der Doppelbindungen sich mit dem Übergang in Allyl-Systeme verfestigt. Damit aber geht die Vergleichsmöglichkeit zu den einfachen Olefinen verloren und wir müssen fragen, ob tatsächlich die volle konjugative Wechselwirkung von Radikal und Vinyl-Gruppe im Übergangszustand gewährleistet ist. Für die analysierten Systeme ist die Antwort eindeutig: Die acyclischen und cyclischen Triene zeigen die gleiche intrinsische Rotationsbarriere, so daß hier augenscheinlich unsere Annahme bezüglich der Übergangszustandsgeometrie berechtigt ist. Wie Untersuchungen von Herbold zeigen³²⁾ ändert sich die Situation jedoch bei sterisch hoch belasteten Polyenen, wo entropische Effekte einen enthalpisch ungünstigeren Reaktionspfad erzwingen können.

Die ASE ist ein Substituenten-Effekt, der es erlaubt, den Einfluß eines Substituenten auf eine gegebene Reaktion anzugeben. Definitionsgemäß beschreibt die ASE dabei die Änderung, die bei der Substitution einer Radikal-gebundenen Alkyl-Gruppe durch eine Vinyl-Gruppe zu erwarten ist. Die obige Diskussion macht deutlich, daß diese Situation jedoch nur in ganz wenigen Fällen auftritt, wie z.B. bei der Dissoziation des 1,5-Hexadiens. Die Bedeutung der ASE liegt auf einem anderen Gebiet; sie ermöglicht uns, Referenzzustände potentieller Radikale oder Diradikale zu konstruie-

ren, um z. B. ein- oder mehrstufige Reaktionen zu erkennen³⁾, die Lebensdauer von Intermediaten abzuschätzen oder die Stabilität von Produkten zu beurteilen.

Die ASE ist zu unterscheiden von der Allyl-Resonanz-Energie (ARE), die eine rein konzeptionelle Größe ist und den Unterschied zwischen dem lokalisierten und delokalisierten Bindungszustand des Allyl-Radikals beschreibt. Als Modell für das lokalisierte Allyl-Radikal hat Sustmann³³⁾ den Übergangszustand der geometrischen Isomerisierung des Allyl-Radikals vorgeschlagen, womit die ARE dann direkt mit der entsprechenden Rotationsenthalpie identisch wird. Im Hinblick auf den konzeptionellen Charakter der Resonanzenergie^{18c)} haben andere Autoren³⁴⁾ auf die Identifizierung des Modells mit physikalisch verifizierbaren Molekülen verzichtet, womit die ARE eine reine Rechengröße würde. Eindeutig definiert ist also nur die ASE, wobei es nicht an Versuchen gefehlt hat, eine energetische Beziehung zwischen ASE und ARE herzustellen³⁾.

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

Experimenteller Teil

1. Geschwindigkeitskonstanten

T [°C]	358.2	358.2	367.7	368.6	379.2	379.2	379.3	388.4
$k_{1Z,1E} \cdot 10^5 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	1.797	1.747	3.368	3.405	6.874	7.023	6.801	12.05
$k_{1E,1Z} \cdot 10^5 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	1.305	1.208	2.412	2.424	4.919	4.998	4.949	8.785
T [°C]	398.3	399.4	408.8	408.9	419.5	419.6	428.7	430.7
$k_{1Z,1E} \cdot 10^5 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	22.96	23.51	38.51	41.21	78.49	77.97	129.3	145.9
$k_{1E,1Z} \cdot 10^5 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	16.60	17.17	28.25	30.15	58.03	57.00	94.75	107.9
T [°C]	369.2	369.2	379.2	379.6	389.6	389.7	399.9	399.9
$k_{2Z,2E} \cdot 10^5 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	4.634	4.649	8.844	9.226	16.89	16.87	31.24	31.58
$k_{2E,2Z} \cdot 10^5 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	3.469	3.470	6.642	6.925	12.72	12.83	23.85	23.99
T [°C]	409.7	409.8	419.8	419.8	430.1	430.1		
$k_{2Z,2E} \cdot 10^5 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	56.32	59.59	99.52	105.8	178.6	191.5		
$k_{2E,2Z} \cdot 10^5 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	42.86	45.77	78.03	81.73	137.4	149.8		
T [°C]	339.6	339.7	349.5	349.5	359.5	359.5	369.2	369.3
$k_{3Z,3E} \cdot 10^5 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	2.623	2.664	5.208	5.202	10.06	10.09	18.89	18.70
$k_{3E,3Z} \cdot 10^5 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	2.855	2.772	5.588	5.507	10.75	10.71	20.12	19.81
T [°C]	379.8	379.8	389.5	389.6	399.5	399.5	408.9	408.9
$k_{3Z,3E} \cdot 10^5 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	35.92	36.00	64.37	65.25	115.8	116.5	197.9	199.2
$k_{3E,3Z} \cdot 10^5 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	38.10	38.28	68.20	69.20	122.6	123.3	209.7	211.2
T [°C]	329.3	329.3	339.5	339.6	349.2	359.4	359.4	369.5
$k_{4Z,4E} \cdot 10^5 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	3.604	3.642	7.285	7.362	13.98	26.76	26.85	50.46
$k_{4E,4Z} \cdot 10^5 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	2.838	2.835	5.767	5.775	11.07	21.32	21.41	40.52

Rotationsbarrieren Vinyl-substituierter Olefine

T [°C]	369.5	379.8	379.9	389.9	389.9	400.0	400.1
$k_{4Z,4E} \cdot 10^5$ [s ⁻¹]	50.60	94.28	94.65	170.2	170.4	302.4	299.6
$k_{4E,4Z} \cdot 10^5$ [s ⁻¹]	40.62	75.97	76.11	137.9	138.1	250.5	246.8

T [°C]	339.6	339.7	349.5	349.5	359.5	359.5	369.2	369.3
$k_{5Z,5E} \cdot 10^5$ [s ⁻¹]	2.623	2.664	5.208	5.202	10.06	10.09	18.89	18.70
$k_{5E,5Z} \cdot 10^5$ [s ⁻¹]	2.855	2.772	5.588	5.507	10.75	10.71	20.12	19.81

T [°C]	379.8	379.8	389.5	389.6	399.5	399.5	408.9	408.9
$k_{5Z,5E} \cdot 10^5$ [s ⁻¹]	35.92	36.00	64.37	65.25	115.8	116.5	197.9	192.1
$k_{5E,5Z} \cdot 10^5$ [s ⁻¹]	38.10	38.28	68.20	69.20	122.6	123.4	209.7	211.2

T [°C]	260.8	260.9	270.4	270.4	280.7	280.8	290.8	290.9
$k_{6Z,6E} \cdot 10^5$ [s ⁻¹]	3.785	3.678	7.332	7.749	16.41	16.33	33.83	33.35
$k_{6E,6Z} \cdot 10^5$ [s ⁻¹]	4.680	4.639	9.367	9.613	20.46	20.36	42.18	41.74

T [°C]	300.4	309.9	310.0	321.7	321.7	330.1	330.2	338.5
$k_{6Z,6E} \cdot 10^5$ [s ⁻¹]	65.08	122.4	120.6	256.0	260.9	432.5	429.8	726.8
$k_{6E,6Z} \cdot 10^5$ [s ⁻¹]	81.32	153.5	151.0	320.8	327.4	543.3	539.7	910.9

T [°C]	258.9	268.8	278.9	288.9	298.7	309.0	319.1	329.4
$K_{7Z \rightleftharpoons 7E}$	1.169	1.165	1.162	1.159	1.156	1.153	1.150	1.148

T [°C]	339.5	349.2	359.3	369.2	379.2
$K_{7Z \rightleftharpoons 7E}$	1.146	1.143	1.141	1.139	1.136

T [°C]	268.8	278.9	288.9	298.7	309.0	319.1
$k_{7Z,7E} \cdot 10^5$ [s ⁻¹]	1.895	3.932	7.673	14.52	28.09	51.85
$k_{7E,7Z} \cdot 10^5$ [s ⁻¹]	1.632	3.384	6.619	12.55	24.33	45.06

T [°C]	299.5	309.5	319.7	328.7	339.8	349.3	361.3	371.1
$k_{8E,8Z} \cdot 10^5$ [s ⁻¹]	1.120	2.225	4.363	7.779	15.57	27.52	55.26	95.68

T [°C]	297.6	309.5	320.5	329.6	343.6	352.6	363.1
$k_{9E,9Z} \cdot 10^5$ [s ⁻¹]	9.901	22.39	46.82	84.22	202.4	348.8	645.1

T [°C]	288.3	298.8	308.1	319.0	329.5	338.8	351.0	358.2
$k_{10E,10Z} \cdot 10^5$ [s ⁻¹]	5.619	11.96	23.08	47.74	94.04	169.4	353.1	541.7

T [°C]	368.7	379.2
$k_{10E,10Z} \cdot 10^5$ [s ⁻¹]	980.8	1740.

T [°C]	261.4	270.3	279.8	288.8	298.9	311.0	321.6
$k_{11E,11Z} \cdot 10^5$ [s ⁻¹]	2.654	5.153	10.56	19.73	40.02	89.40	176.2

T [°C]	231.0	239.8	250.8	259.9	270.3	279.4	289.0	298.1
$k_{12E,12Z} \cdot 10^5$ [s ⁻¹]	7.505	14.90	33.87	65.32	134.2	247.4	461.4	816.8

T [°C]	231.0	239.8	250.8	259.9	270.3	279.4	289.0	298.1
$k_{12E,21} \cdot 10^5$ [s ⁻¹]	53.44	98.98	207.0	373.6	713.7	1237.	2165.	3617.

T [°C]	231.0	239.8	250.8	259.9	270.3	279.4	289.0	298.1
$k_{21,12E} \cdot 10^5$ [s ⁻¹]	26.74	49.27	102.4	183.8	349.2	602.1	1049.	1745.

T [°C]	298.3	310.4	320.4	330.1	342.6	352.6	359.5
$k_{13E,13Z} \cdot 10^5$ [s ⁻¹]	12.21	28.21	55.19	105.8	226.8	418.2	616.5

T [°C]	298.3	310.4	320.4	330.1	342.7	352.6	359.5
$k_{17,18} \cdot 10^5$ [s ⁻¹]	41.50	84.47	145.8	258.8	478.2	810.1	1149.

T [°C]	298.3	310.4	320.4	330.1	342.7	352.6	359.5
$k_{18,17} \cdot 10^5$ [s ⁻¹]	6.440	13.79	24.58	45.17	86.76	152.2	220.2

T [°C]	297.6	309.5	320.5	329.6	343.6	352.6	363.1
$k_{18,19} \cdot 10^5$ [s ⁻¹]	6.930	14.25	27.22	45.59	103.2	165.1	296.5

T [°C]	297.6	309.5	320.5	329.6	346.6	352.6	363.1
$k_{19,18} \cdot 10^5$ [s ⁻¹]	12.20	24.74	46.70	77.61	173.9	275.6	492.5

T [°C]	580.6	589.6	593.9	608.7	610.6	616.4	617.5
$k_{9E,9Z}$ [s ⁻¹]	69.43	90.25	103.3	155.8	166.2	192.6	201.2

T [°C]	618.0	625.9	630.1	631.7	643.8	647.4	650.3
$k_{9E,9Z}$ [s ⁻¹]	203.2	254.2	285.6	299.0	414.6	460.3	493.6

T [°C]	653.2	654.5	668.1	668.4	672.6	680.3	682.1
$k_{9E,9Z}$ [s ⁻¹]	531.4	548.2	787.3	799.7	888.6	1111.	1179.

T [°C]	682.9	685.3	685.5	688.1	688.2	688.7
$k_{9E,9Z}$ [s ⁻¹]	1178.	1285.	1307.	1394.	1446.	1441.

T [°C] ³⁵⁾	539.	541.	543.	543.	544.	544.	557.
$k_{8E,8Z}$ [s ⁻¹]	24.7	21.9	22.2	24.4	20.9	17.8	27.2

T [°C] ³⁵⁾	558.	562.	567.	575.	583.	588.	590.
$k_{8E,8Z}$ [s ⁻¹]	43.6	37.1	46.1	60.0	94.2	93.4	120.

T [°C] ³⁵⁾	592.	600.	601.	603.	604.	608.	609.
$k_{8E,8Z}$ [s ⁻¹]	93.5	146.	147.	162.	159.	162.	171.

T [°C] ³⁵⁾	615.	620.	621.	623.	624.	628.	634.
$k_{8E,8Z}$ [s ⁻¹]	212.	286.	249.	212.	274.	313.	368.

T [°C] ³⁵⁾	635.	636.	642.	643.	650.	651.	653.
$k_{8E,8Z}$ [s ⁻¹]	377.	378.	436.	445.	496.	480.	513.

T [°C] ³⁵⁾	657.	659.	663.	666.	675.
$k_{8E,8Z}$ [s ⁻¹]	621.	694.	705.	892.	828.

T [°C]	565.5	580.7	588.6	588.7	591.5	593.1	617.4
k _{10E,10Z} [s ⁻¹]	44.38	73.55	93.04	90.44	95.68	97.68	218.6
T [°C]	629.5	631.5	636.7	637.6	637.8	643.6	649.1
k _{10E,10Z} [s ⁻¹]	289.7	305.3	365.4	369.1	375.7	434.3	498.0
T [°C]	651.3	653.1	658.5	659.6	671.3	671.4	
k _{10E,10Z} [s ⁻¹]	534.7	557.9	651.1	668.9	921.7	927.4	

2. Synthesen

Allgemeines: GC: IGC 120 FB (Intersmat) mit Integrator SP-410 (Spectra-Physics). – Schmp. und Sdp. unkorrigiert. – IR: Infrarot-Gitter-Spektrometer 681 (Perkin-Elmer). – UV: Cary17 (Varian). – ¹H- und ¹³C-NMR: Am-400 (Bruker). – MS: CH5 (Varian-MAT).

3-Propylidencyclohexen (2): 7.7 g (0.02 mol) Triphenyl(propyl)-phosphonium-bromid werden in 20 ml Toluol gelöst und unter Rühren mit 12.6 ml einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Toluol (0.02 ml) versetzt (Schutzgas). Nach 30 min wird 1.0 g (0.01 mol) Cyclohexanon, gelöst in 10 ml THF, zugetropft und die Mischung 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung auf 200 g Eis gegossen und konventionell aufgearbeitet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand gaschromatographisch (SE 30, 2 m, 100°C) aufgearbeitet. Die Trennung der Isomeren gelang in einer 5-m-TCEP-Säule bei 130°C, wobei die Retentionszeiten 6.5 [(*E*)] und 7.5 min [(*Z*)] betragen.

2Z: IR (Film): $\tilde{\nu} = 3040 \text{ cm}^{-1}$, 2970, 2940, 2880, 730. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.96$ (t, 3H), 1.68 (m, 2H), 2.1 (m, 4H), 2.26 (m, 2H), 5.11 (t, 1H), 5.8 (m, 1H), 6.38 (m, 1H). – MS (70 eV): m/z (%) = 122 (40) [M⁺], 107 (59), 93 (33), 91 (35), 79 (100), 77 (29), 41 (21).

2E: IR (Film): $\tilde{\nu} = 3020 \text{ cm}^{-1}$, 2960, 2930, 2870, 2830, 740. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.97$ (t, 3H), 1.67 (q, 2H), 2.07 (m, 4H), 2.31 (m, 2H), 5.22 (t, 1H), 5.66 (dt, 1H), 6.02 (dt, 1H). – MS: Wie bei 2Z.

3-(2-Methylpropyliden)cyclohexen (3): Aus 4.8 g (0.20 mol) Magnesium-Spänen und 27.4 g (0.20 mol) Isobutylbromid wird konventionell in Ether eine Grignard-Lösung hergestellt, zu der eine Ether-Lösung von 6.0 g (0.06 mol) Cyclohexanon zugetropft wird. Es wird ca. 12 h gerührt und dann unter Eiskühlung mit ges. Na₂SO₄-Lösung hydrolysiert. Der nach konventioneller Aufarbeitung verbleibende Rückstand wird gaschromatographisch (2 m, SE 30, 100°C) aufgearbeitet und liefert ein Isomerengemisch, das in einer 5-m-TCEP-Säule bei 130°C in die Komponenten aufgetrennt wird.

3Z: IR (Film): $\tilde{\nu} = 3030 \text{ cm}^{-1}$, 2960, 2930, 2870, 2830. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.90$ (d, 6H), 1.68 (m, 2H), 2.09 (m, 2H), 2.26 (m, 2H), 2.66 (m, 1H), 4.92 (d, 1H), 5.78 (m, 1H), 6.38 (d, 1H). – MS (70 eV): m/z (%) = 136 (34) [M⁺], 107 (95), 94 (22), 91 (35), 79 (100), 41 (25).

3E: IR (Film): $\tilde{\nu} = 3020 \text{ cm}^{-1}$, 2960, 2930, 2860, 2830. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.94$ (d, 6H), 1.66 (m, 2H), 2.08 (m, 2H), 2.32 (m, 2H), 2.56 (m, 1H), 5.05 (d, 1H), 5.66 (dt, 1H), 5.98 (d, 1H). – MS: Wie bei 3Z.

3-(2,2-Dimethylpropyliden)cyclohexen (4): 1.30 g (0.19 mol) Lithium werden in 50 ml mit LiAlH₄ getrocknetes THF gegeben (Schutzgas), und bei -10°C wird während 1 h eine Mischung aus 6.50 g (75.6 mmol) Ncopentylaldehyd und 15.4 g (95.7 mmol) 3-Bromcyclohexen zugetropft. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird noch 1 h gerührt, überschüssiges Lithium abfiltriert, THF i. Vak.

entfernt, nach Versetzen mit Pentan mit ges. NH₄Cl-Lösung hydrolysiert, mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Nach dem Umkondensieren werden 6.10 g eines Gemisches der beiden diastereomeren Alkohole (Retentionszeiten 20.8 bzw. 21.6 min., OV101/K70, 120°C) erhalten. 1.10 g dieses Rohproduktes werden in 7 ml HMPT gelöst, und die Mischung wird 1 h unter Rückfluß (Schutzgas) erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit 50 ml Pentan versetzt, fünfmal mit 70 ml ges. NaCl-Lösung gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Nach dem Umkondensieren wird der Rückstand gaschromatographisch aufgearbeitet, wobei aus einem Gemisch von 6 Substanzen mit den Retentionszeiten 10.1, 10.4, 10.8, 12.1, 12.3 und 12.6 min (OV101/K70, 120°C) die Peaks 4 und 6 abzutrennen sind. Nach Abtrennung der Peaks 1, 2 und 3 (2 m, DC200, 20%, 130°C) werden die Peaks 3, 4 und 5 in einer TCEP-Säule (3 m, 20%, 135°C) getrennt, wobei 0.19 g (28%) **4Z** (Peak 4) und 0.12 g (18%) **4E** (Peak 6) anfallen.

4Z: IR (Film): $\tilde{\nu} = 3030 \text{ cm}^{-1}$, 2960, 2860, 2830, 1390, 1360, 730. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.15$ (s, 9H), 1.70 (q, 2H), 2.10 (m, 2H), 2.20 (m, 2H), 5.10 (s, 1H), 5.75 (dt, 1H), 6.60 (dt, 1H). – MS (70 eV): m/z (%) = 150 (35) [M⁺], 135 (100), 107 (42), 93 (30), 79 (34), 69 (25), 41 (34).

4E: IR (Film): $\tilde{\nu} = 3010 \text{ cm}^{-1}$, 2960, 2860, 2830, 1390, 1360, 740. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.10$ (s, 9H), 1.65 (q, 2H), 2.05 (m, 2H), 2.45 (m, 2H), 5.25 (s, 1H), 5.65 (dt, 1H), 5.95 (dt, 1H). – MS: Wie bei 4Z.

3-(1-Methylpropyliden)cyclohexen (5): Zu einer Grignard-Lösung aus 4.80 g (0.20 mol) Magnesium, 27.4 g (0.20 mol) Isobutylbromid und 75 ml Ether wird eine Lösung von 6.00 g (0.06 mol) 2-Cyclohexanon in 75 ml Ether getropft und die Mischung ca. 12 h gerührt. Nach konventioneller Aufarbeitung und Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand umkondensiert und gaschromatographisch (2 m, DC200, 20%, 140°C, Retentionszeit 17 min) aufgearbeitet. Hierbei werden 0.96 g (7.3%) eines Isomerengemisches aus **5Z** und **5E** (51:49) erhalten, die in einer TCEP-Säule (3 m, 20%, 120°C) in die reinen Isomeren (Retentionszeiten: **5Z**: 22.5 min; **5E**: 25 min) aufgetrennt werden können.

5Z: IR (Film): $\tilde{\nu} = 3030 \text{ cm}^{-1}$, 2960, 2930, 2870, 2830, 1630, 1600, 730. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.95$ (t, 3H), 1.65 (s, 3H), 1.65 (quint, 2H), 2.10 (m, 2H), 2.15 (q, 2H), 2.25 (m, 2H), 5.70 (dt, 1H), 6.45 (dt, 1H). – MS (70 eV): m/z (%) = 136 (87) [M⁺], 121 (88), 107 (92), 93 (72), 79 (100).

5E: IR (Film): $\tilde{\nu} = 3030 \text{ cm}^{-1}$, 2960, 2930, 2870, 2830, 1635, 1600, 730. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.95$ (t, 3H), 1.65 (quint, 2H), 1.75 (s, 3H), 2.10 (dt, 2H), 2.10 (q, 2H), 2.30 (m, 2H), 5.70 (dt, 1H), 6.40 (dt, 1H). – MS: Wie bei 5Z.

3-(1,2,2-Trimethylpropyliden)cyclohexen (6): 0.39 g einer 60proz. Natriumhydrid-Dispersion in Öl [entsprechend 0.22 g (9.30 mmol) reines Natriumhydrid] werden unter Argon in einem 50-ml-Zweihalskolben dreimal mit je 5 ml Pentan gewaschen und in 20 ml trockenes *N,N*-Dimethylacetamid gegeben. Man versetzt die Lösung mit 2.54 g (9.08 mmol) 2-Cyclohexanon-tosylhydrazon³⁶ sowie 3.25 g (12.4 mmol) Triphenylphosphan und rührt 20 min bei 120°C. Anschließend wird eine Lösung von 1.25 g (10.8 mmol) 3,3-Dimethyl-2-butanthion³⁷ in 20 ml *N,N*-Dimethylacetamid zugegeben und bei einer Ölbadtemp. von 180°C 40 min unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wird mit 60 ml 6 N HCl und 60 ml Pentan versetzt und vom ausgefallenen Triphenylphosphansulfid abfiltriert. Die wäßrige Phase wird mit 50 ml Pentan extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden nacheinander zweimal mit ges. NaHCO₃- einmal mit ges. Na₂CO₃-Lösung (je 30 ml) sowie zweimal mit 50 ml Wasser gewaschen. Nach dem

Trocknen mit MgSO_4 und Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. wird der Rückstand (gelbes Öl) bei 140°C und 0.7 Torr umkondensiert und durch GC (3 m, DC200, 10%, 120°C , Retentionszeit 21.7 min) gereinigt, wobei 0.75 g (40%) eines (Z)/(E)-Isomerengemisches (1.3:1) anfallen. Dieses Gemisch kann durch GC (5 m, TCEP, 10%, 130°C) in die reinen Isomeren getrennt werden; Retentionszeiten: **6Z**: 13.5 min; **6E**: 16.4 min.

6Z: IR (Film): $\tilde{\nu} = 3030\text{ cm}^{-1}$, 2930, 1390, 1375, 1360. — $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.20$ (s, 9H), 1.70 (m, 5H), 2.05 (m, 2H), 2.19 (m, 2H), 5.64 (dt, 1H), 6.72 (dt, 1H). — MS (70 eV): m/z (%) = 164 (38) [M^+], 149 (100), 107 (42), 41 (54).

6E: IR (Film): $\tilde{\nu} = 3035\text{ cm}^{-1}$, 2930, 1390, 1372, 1360, 725. — $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.17$ (s, 9H), 1.68 (m, 5H), 1.75 (s, 3H), 2.10 (m, 2H), 2.50 (m, 2H), 5.69 (dt, 1H), 6.45 (dt, 1H). — MS (70 eV): m/z (%) = 164 (14) [M^+], 149 (42), 107 (30), 41 (100).

3,4-Dimethyl-1,3,5-hexatrien (12): 4.86 g (0.20 mol) Magnesium-Späne werden in 20 ml absol. Ether analog zu Lit.³⁸⁾ mit 18.1 g (0.20 mol) 3-Chlor-1-buten in 25 ml absol. Ether umgesetzt und anschließend mit 12.5 ml (0.15 mol) Methylvinylketon, gelöst in 20 ml Ether, versetzt. Es wird 15 min. unter Rückfluß erhitzt und anschließend auf Eis gegeben. Die wäßrige Phase wird dreimal mit Ether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden mit MgSO_4 getrocknet, und das Lösungsmittel wird i.Vak. entfernt; Ausb. 8.84 g (54.6%) **3,4-Dimethyl-1,5-hexadien-3-ol**. 5.75 g (53.0 mmol) dieses Alkohols in 25 ml Ether werden bei 0°C mit 7.00 g (25.8 mmol) PBr_3 versetzt. Nach langsamem Erwärmen auf Raumtemp. wird noch 0.5 h gerührt und dann auf Eis gegeben, mit Na_2CO_3 neutralisiert und dann mit Ether extrahiert. Ohne weitere Reinigung wird diese Ether-Lösung des 1-Brom-3,4-dimethyl-2,5-hexadiens analog Lit.³⁹⁾ in das entsprechende Ammonium-Salz übergeführt. Hierzu wird die obige Ether-Lösung während 40 min zu einer auf 50°C erwärmten Suspension von 3.52 g (26.0 mmol) Benzoldimethylamin in 20 ml Wasser getropft, wobei der Ether langsam abdestilliert. Nach der Zugabe wird noch 10 min gerührt und bei 50 Torr der restliche Ether und die Verunreinigungen entfernt. Die wäßrige Lösung des quartären Ammonium-Salzes wird dann langsam zu einer schwach siedenden Lösung von 3.70 g (92.5 mmol) NaOH in 18.7 ml Wasser getropft. Hierbei destillieren die Produkte der Eliminierung im Wasserdampfstrom ab. Die Vorlage wird anschließend mit Ether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden mit 10proz. HCl gewaschen, mit MgSO_4 getrocknet und mit Hydrochinon stabilisiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. werden gaschromatographisch (DC200, 20%, 2 m, 105°C) aus dem Rückstand 1.80 g (72%) eines (Z)/(E)-Gemisches (16:84) von **12** isoliert, das ohne Trennung der Isomeren direkt für die kinetische Analyse eingesetzt wurde.

12E: $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.93$ (s, 6H), 5.13 (dd, 2H), 5.30 (dd, 2H), 6.95 (dd, 2H). — MS (70 eV): m/z (%) = 108 (16) [M^+], 93 (100), 91 (90), 79 (25), 77 (85), 65 (20), 53 (25), 51 (30), 41 (25), 39 (60), 27 (60).

12Z: $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.90$ (s, 6H), 5.09 (dd, 2H), 5.22 (dd, 2H), 7.06 (dd, 2H). — MS: Wie bei **12E**.

4-Methyl-3-methylen-1,4-hexadien (21): Eine 10proz. Lösung eines (Z)/(E)-Gemisches (10:90) von **12** in Pentan wird in ein 50 cm langes, auf 300°C erhitztes, mit Quarz-Splittern gefülltes Quarz-Rohr injiziert. Durch einen Argon-Strom wird eine Verweildauer von ca. 1 min eingestellt. Das Thermolysat besteht aus gleichen Teilen eines Gemisches von **12**, **21** und 2,3-Dimethyl-1,3-cyclohexadien, aus dem **21** gaschromatographisch (DC200, 2 m, 20%, 90°C) abgetrennt wird.

21: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.45$ (dq, 1H), 1.79 (p, 3H), 4.88 (d, 1H), 5.05 (m, 1H), 5.10 (m, 1H), 5.15 (d, 1H), 5.45 (qq, 1H), 6.30 (dd, 1H). — MS (70 eV): m/z (%) = 108 (20) [M^+], 93 (95),

91 (90), 79 (30), 77 (100), 65 (25), 53 (30), 51 (35), 41 (35), 39 (65), 27 (75).

CAS-Registry-Nummern

1E: 15094-06-1 / **1Z**: 15094-05-0 / **2E**: 132911-25-2 / **2Z**: 132911-26-3 / **3E**: 132911-27-4 / **3Z**: 51284-24-3 / **4E**: 132911-28-5 / **4Z**: 132911-29-6 / **5E**: 132911-30-9 / **5Z**: 132911-31-0 / **6E**: 132911-32-1 / **6Z**: 132911-33-2 / **7E**: 132911-34-3 / **7Z**: 132911-35-4 / **8E**: 821-07-8 / **8Z**: 2612-46-6 / **9E**: 41233-72-1 / **10E**: 41233-74-3 / **11E**: 24587-26-6 / **12E**: 132958-83-9 / **12Z**: 132911-36-5 / (**E,E**)-**13E**: 17679-93-5 / (**E,E,E**)-**14E**: 15192-80-0 / **15**: 6555-52-8 / **17**: 19656-98-5 / **18**: 1489-56-1 / **19**: 1489-57-2 / (**Z**)-**21**: 132911-37-6 / $\text{CH}_2 = \text{CHMeCH}(\text{OH})\text{MeCH} = \text{CH}_2$: 30884-86-7 / $t\text{BuCHO}$: 630-19-3 / $\text{CH}_2 = \text{CHMeCH}(\text{Me}) = \text{CHCH}_2\text{Br}$: 132911-40-1 / $\text{Ph}_3\text{P}^+ \cdot \text{Br}^-$: 6228-47-3 / $i\text{BuBr}$: 78-77-3 / $t\text{BuC}(\text{S})\text{Me}$: 17380-91-5 / $\text{CH}_2 = \text{CHCHClMe}$: 563-52-0 / $\text{MeC}(\text{O})\text{CH} = \text{CH}_2$: 78-94-4 / Cyclohexanon: 108-94-1 / 3-Bromcyclohexen: 1521-51-3 / 2-Cyclohexenon: 930-68-7 / 3-(2,2-Dimethyl-1-hydroxypropyl)cyclohexen (Isomer 1): 132911-38-7 / 3-(2,2-Dimethyl-1-hydroxypropyl)cyclohexen (Isomer 2): 132911-39-8 / 2-Cyclohexenon-tosylhydrazon: 18086-95-8

- ¹⁾ D. M. Golden, N. A. Gac, S. W. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 2136.
- ²⁾ W. von E. Doering, G. H. Beasley, *Tetrahedron* **29** (1973) 2231.
- ³⁾ W. von E. Doering, W. R. Roth, F. Bauer, R. Breuckmann, T. Ebbrecht, M. Herbold, R. Schmidt, H.-W. Lennartz, D. Lenoir, R. Boesc, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1263.
- ⁴⁾ W. R. Roth, F. Bauer, A. Beitat, T. Ebbrecht, M. Wüstefeld, *Chem. Ber.* **124** (1991) 1453, voranstehend.
- ⁵⁾ ^{5a)} D. H. R. Barton, F. S. Guziec, Jr., I. Shahak, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1974**, 1794. — ^{5b)} J. Buter, S. Wassenaar, R. M. Kellogg, *J. Org. Chem.* **37** (1972) 4045.
- ⁶⁾ Die Beschreibung dieser Verbindung erfolgt zusammen mit den höher anellierten Derivaten: W. von E. Doering, T. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- ⁷⁾ W. Grimme, L. Schumachers, W. R. Roth, R. Breuckmann, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3197.
- ⁸⁾ W. Tsang in *Shock Waves in Chemistry* (A. Lifshitz, Ed.), M. Dekker, New York 1981.
- ⁹⁾ D. W. Marquardt, *J. Soc. Ind. Appl. Math.* **11** (1963) 431.
- ¹⁰⁾ S. W. Orchard, B. A. Thrush, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 14.
- ¹¹⁾ K. W. Egger, T. L. L. James, *Trans. Faraday Soc.* **66** (1970) 410.
- ¹²⁾ K. E. Lewis, H. Steiner, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3080.
- ¹³⁾ C. W. Spangler, T. P. Jondahl, B. Spangler, *J. Org. Chem.* **38** (1973) 2478.
- ¹⁴⁾ H. M. Frey, A. M. Lamont, R. Walsh, *J. Chem. Soc., Chem. Com.* **1970**, 1583.
- ¹⁵⁾ Mit den Hydrier-Wärmen von Turner et al.¹⁶⁾, die nicht um Lösungs- und Verdampfungswärme-Effekte korrigiert sind¹⁷⁾, ergeben sich: $\Delta H_f^\circ(\mathbf{8Z}) = 40.56\text{ kcal mol}^{-1}$ und $\Delta H_f^\circ(\mathbf{8E}) = 39.48\text{ kcal mol}^{-1}$.
- ¹⁶⁾ R. B. Turner, B. J. Mallon, M. Tichy, W. von E. Doering, W. R. Roth, G. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 8605.
- ¹⁷⁾ W. R. Roth, H.-W. Lennartz, W. von E. Doering, W. R. Dolbier, Jr., J. C. Schmidhauser, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 1883.
- ¹⁸⁾ ^{18a)} N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 8127. — ^{18b)} U. Burkert, N. L. Allinger, *Molecular Mechanics*, ACS Monograph 177, American Chemical Society, Washington 1982. — ^{18c)} W. R. Roth, O. Adamczak, R. Breuckmann, H.-W. Lennartz, R. Boesc, *Chem. Ber.*, Manuskript eingereicht.
- ¹⁹⁾ U. Pinski, *Dissertation*, Univ. Köln, 1985.
- ²⁰⁾ W. Kirmse, N. G. Rondan, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 7989.
- ²¹⁾ J. L. Magee, W. Shand, Jr., H. Eyring, *J. Am. Chem. Soc.* **63** (1941) 677.
- ²²⁾ V. Staemmler, *Theor. Chim. Acta* **45** (1977) 89.
- ²³⁾ J. B. Pedley, R. D. Naylor, S. P. Kirby, *Thermochemical Data of Organic Compounds*, Chapman and Hall, London 1986.
- ²⁴⁾ ^{24a)} W. von E. Doering, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **78** (1981) 5279. — ^{24b)} J. J. Russell, J. A. Sectula, R. S. Timonen, D. Gutman, D. F. Nava, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 3084; D. Gutman, J. J. Russell, J. A. Sectula, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 3092. — ^{24c)} D. Gutman, J. J. Russell, J. A. Sectula, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 1347.

- ²⁵⁾ H. M. Frey, D. C. Marshall, *J. Chem. Soc.* **1962**, 3981; R. J. Ellis, H. M. Frey, *J. Chem. Soc.* **1964**, 959; R. J. Ellis, H. M. Frey, *J. Chem. Soc.* **1964**, 5578.
- ²⁶⁾ H. M. Frey, R. Pottinger, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **74** (1978) 1827.
- ²⁷⁾ F. Bauer, *Dissertation*, Univ. Bochum, 1991.
- ²⁸⁾ G. S. Sharon, P. Ansloss, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **81** (1987) 165.
- ²⁹⁾ A. B. Trenwith, *Trans. Faraday Soc.* **66** (1970) 2805.
- ³⁰⁾ W. Tsang, *Int. J. Chem. Kinet.* **1** (1969) 245.
- ³¹⁾ A. B. Trenwith, S. P. Wrigley, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **73** (1977) 817.
- ³²⁾ M. Herbold, *Dissertation*, Univ. Bochum, 1991.
- ³³⁾ H. G. Korth, H. Trill, R. Sustmann, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 4483.
- ³⁴⁾ H. Kollmar, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 4832; N. L. Allinger, Y. H. Yuh, *Pure Appl. Chem.* **55** (1983) 191.
- ³⁵⁾ Diese Werte sind der Dissertation von R. A. Schmidt, Univ. Bochum, 1983, entnommen.
- ³⁶⁾ A. Dondoni, G. Rossini, G. Mossa, L. Caglioti, *J. Chem. Soc. B*, **1968**, 1404.
- ³⁷⁾ D. Paquer, J. Vialle, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 3595; P. Metzner, R. Rakotonirina, *Tetrahedron* **41** (1985) 1289; S. Bleisch, R. Mayer, *Chem. Ber.* **99** (1966) 1771; M. Demuynck, J. Vialle, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1967**, 2748.
- ³⁸⁾ C. W. Spangler, R. K. McCoy, A. A. Karavakis, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1986**, 1203.
- ³⁹⁾ J. C. H. Hwa, H. Sims, *Org. Synth. Coll. Vol. V*, S. 608.

[36/91]