

Propargyl-Stabilisierungsenergie

Wolfgang R. Roth^{*a}, Henning Hopf^{*b}, and Carina Horn^b

Fakultät für Chemie der Universität Bochum^a,
Postfach 102148, D-44780 Bochum 1, Germany

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig^b,
Hagenring 30, D-38106 Braunschweig, Germany

Eingegangen am 30. März 1994

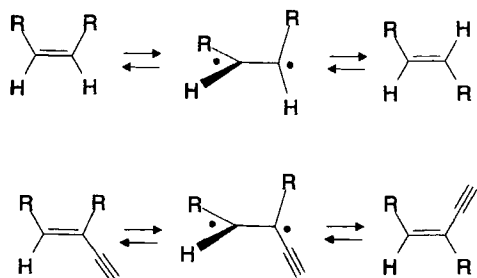
Key Words: Resonance energy / Stabilisation energy / Propargyl resonance / Force field calculation / Intrinsic rotational barrier / Single pulse shock tube / Gasphase kinetics / Heats of hydrogenation

Propargyl Stabilisation Energy

For the alkynyl-substituted olefines **1–14** activation parameters for the geometrical isomerisation have been determined in the gasphase by the single-pulse shock-tube technique. By comparison of these barriers with the corresponding one

of the isolated double bonds, each corrected by the steric energy contribution of the ground and transition state, a value of $7.8 \pm 1.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ for the propargyl stabilisation energy (PrSE) has been derived.

Wir haben unlängst am Beispiel der Allyl-Stabilisierungsenergie gezeigt^[1], daß aus der Rotationsbarriere olefinischer Doppelbindungen die Radikal-Stabilisierungsenergie der an der Doppelbindung befindlichen Substituenten abgeleitet werden kann. Mit dieser Methode wird in der vorliegenden Arbeit die Propargyl-Stabilisierungsenergie (PrSE) bestimmt. Die Rotationsbarriere olefinischer Doppelbindungen sollte sich um genau diese Energie von denen der entsprechenden Alkynyl-substituierten Derivate unterscheiden, wenn jeweils um die Differenz der sterischen Energiebeiträge von Grund- und Übergangszustand korrigiert wird.



Die Propargyl-Stabilisierungsenergie war wiederholt Gegenstand experimenteller Untersuchungen, wobei jedoch, wie Tab.6 zeigt, sehr unterschiedliche Werte erhalten wurden, was uns veranlaßt hat, das Problem mit der obigen kinetischen Methode nochmals anzugehen.

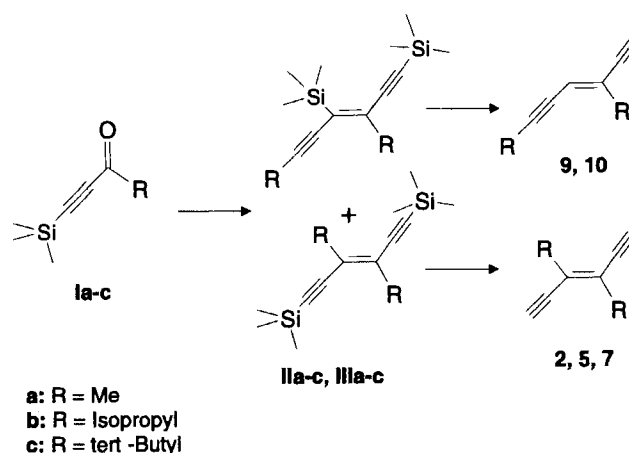
1. Substrate

In Schema 4 sind die Olefine zusammengestellt, die in dieser Arbeit analysiert wurden. Von diesen waren **1**^[2], **2**^[3], **8**^[4], **11**^[5a], **12**^[6], **13**^[7] und **14**^[8] bekannt.

Die Darstellung von **2**, **5** und **7** erfolgte durch McMurry-Reaktion^[9] ausgehend von den entsprechenden [(Trimethylsilyl)ethynyl]ketonen (Schema 1). Hierbei wurden im Falle

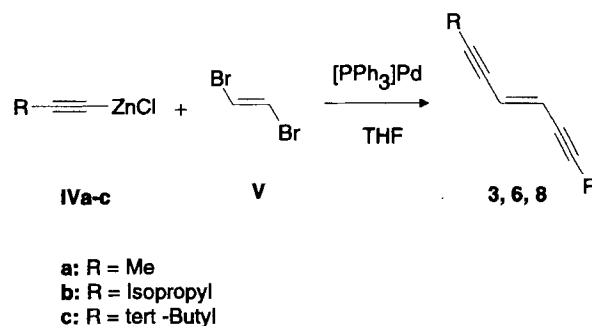
von **5** und **7** konkurrierend auch die asymmetrischen Isomeren gebildet.

Schema 1. Darstellung von **2**, **5**, **7**, **9** und **10** durch McMurry-Reaktion^[9]

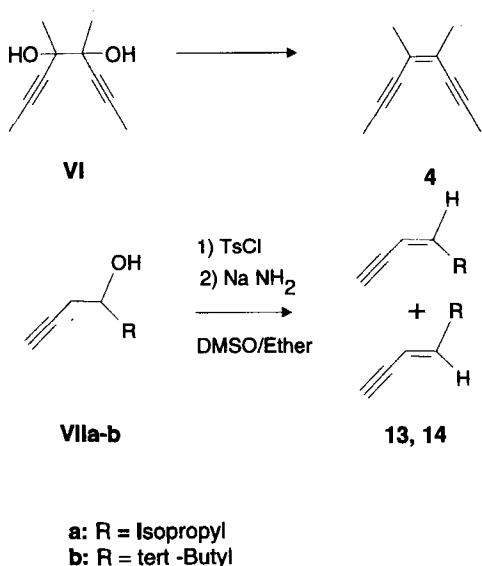


Die Darstellung von **3**, **6** und **8** erfolgte durch eine modifizierte Heck-Kupplung^[10], bei der das Zinkchlorid der jeweiligen Acetylenverbindung unter Palladium-Katalyse zu dem entsprechenden Endiin umgesetzt wird (Schema 2).

Schema 2. Darstellung von **3**, **6** und **8** durch Heck-Reaktion^[10]



Schema 3. Darstellung von 4, 13 und 14



Verbindung 4 wurde nach der Methode von Yasuda et al.^[11] durch Desoxygenierung aus den Diolen gewonnen, und 13 und 14 wurden durch Eliminierung der Tosylate mit Natriumamid nach der Methode von Baldwin^[7] hergestellt (Schema 3).

2. Rotationsbarrieren

Die Rotationsbarrieren für die geometrische Isomerisierung der Verbindungen 1–14 wurden durch kinetische Messungen in der Gasphase ermittelt. Die Mehrzahl dieser Messungen lassen sich nicht unter konventionellen, statischen Bedingungen durchführen, da die mit den (*Z*)-Hexadiin-enen im Gleichgewicht vorliegenden Cyclohexatrien-1,4-diyne 1Za (Bergman-Umlagerung^[12]) radikalische Kettenreaktionen auslösen.

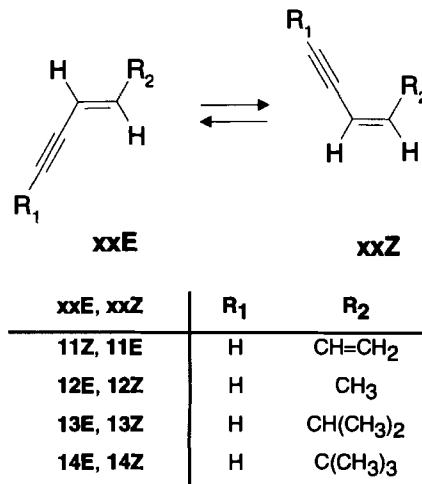
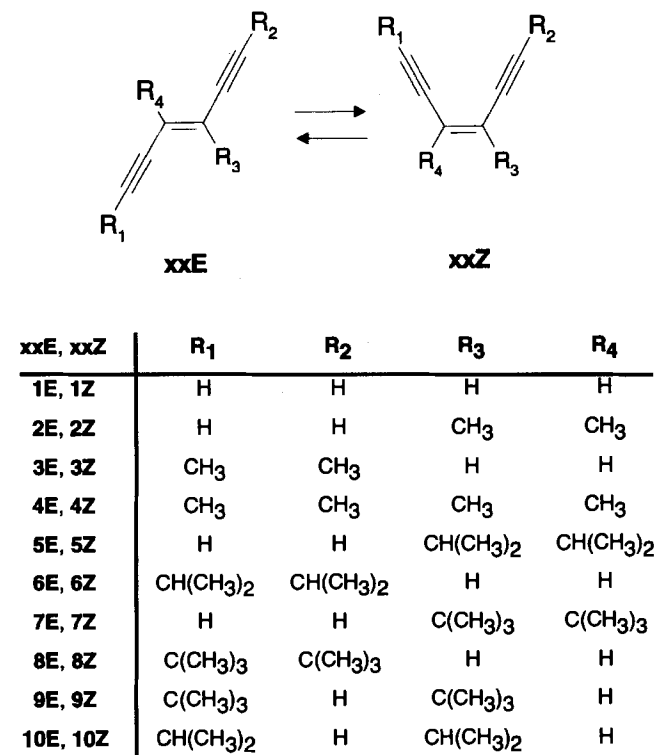
Diese Nebenreaktionen lassen sich vollständig unterdrücken, wenn die Thermolyse unter Stoßrohr-Bedingungen durchgeführt wird. Die von uns benutzte Apparatur sowie die Meßtechnik sind bereits beschrieben^[13]. Die Messungen umspannten jeweils einen Temperaturbereich von mindestens 70°C, mit ca. 20 Messungen pro Substanz. Als Referenz wurde die Cycloheptatrien \rightarrow Toluol- oder die 1,3,5-Hexatrien \rightarrow 1,3-Cyclohexadien-Umlagerung verwendet.

Die konventionellen kinetischen Messungen wurden in einer in Lit.^[14] beschriebenen statischen Gasphasen-Apparatur und mit der dort angegebenen Technik durchgeführt.

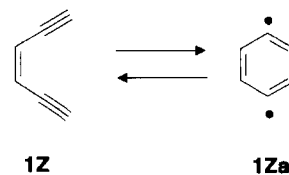
Die Daten der einzelnen Messungen sind in Tab. 9 und die hieraus abgeleiteten Aktivierungsparameter in Tab. 1 zusammengestellt. Mit Ausnahme von 5 und 7 wurden die Messungen jeweils ausgehend vom *E*- sowie dem *Z*-Isomeren vorgenommen.

Da die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen nicht bekannt waren, erfolgte die Auswertung jeweils durch Simulation, wobei bei den Stoßrohr-Messungen die gesuchten Arrhenius-Parameter an die Daten der Tab. 9, bei den konventionellen kinetischen Messungen die jeweiligen Ge-

Schema 4. Untersuchte Systeme



Schema 5. Bergman-Umlagerung



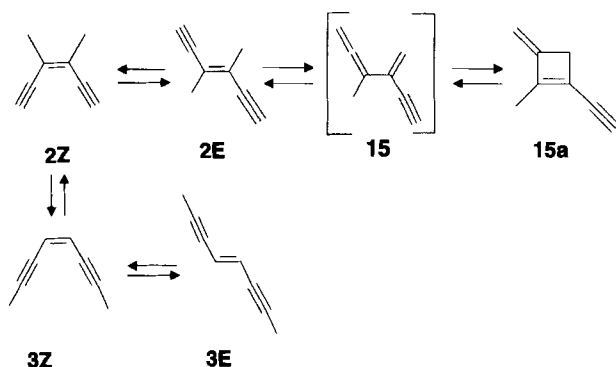
schwindigkeitskonstanten (Tab. 8) an die zeitabhängigen Konzentrationsänderungen angepaßt wurden. Für die Optimierung wurde eine Simplex-^[15] oder Marquardt-Routine^[16] und für die Berechnung der Signifikanz die Methode von Nelder und Mead^[17] verwendet.

Die geometrische Isomerisierung von **1**, **6**, **8** und **14** ist praktisch frei von konkurrierenden Prozessen. Bei **1** ist die konkurrierende Bergman-Umlagerung entartet, und bei **6** und **8** liegt das Bergman-Gleichgewicht ganz auf der Seite dieser Substrate.

Mit der geometrischen Isomerisierung von **2** konkurriert einerseits die zu 3-Methyl-4-methylen-1,2-hexadien-5-in (**15**) führende 1,5-Wasserstoffverschiebung $2E \rightarrow 15$ und andererseits die Bergman-Umlagerung^[12], über die **2Z** und **3Z** miteinander verbunden sind. Die kinetische Analyse dieses in Schema 6 dargestellten Systems wurde in drei Schritten durchgeführt.

Als erstes wurde die Kinetik der wechselseitigen Umlagerung $2Z \rightleftharpoons 3Z$ unter konventionellen Bedingungen in der Gasphase untersucht. Bei 170°C findet eine geometrische Isomerisierung noch nicht statt. Die bei 7 Temperaturen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung sind in Tab. 8 und die aus der Temperaturabhängigkeit dieser Werte sich ergebenden Arrheniusparameter in Tab. 1 aufgeführt. Das Gleichgewicht $2Z \rightleftharpoons 3Z$ liegt ganz auf der Seite von **3Z** (s. Tab. 1), so daß signifikante Werte für $3Z \rightarrow 2Z$ aus diesen Messungen nicht gewonnen werden können.

Schema 6. Geometrische Isomerisierung und Bergman-Umlagerung von **2**



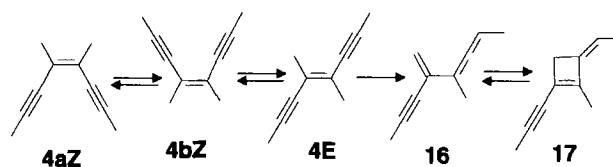
Im zweiten Schritt wurde mit der Stoßrohr-Technik die Thermolyse von **3Z** sowie **3E** untersucht. Hierbei kann neben der geometrischen Isomerisierung, dank der hohen Reaktionstemperatur, auch eine Aussage über das Bergman-Gleichgewicht $2Z \rightleftharpoons 3Z$ gewonnen werden, das unter den statischen Bedingungen wegen der extremen Lage nur mit einer großen Fehlerbreite zu bestimmen war. Bei der Auswertung wurden für $2Z \rightarrow 3Z$ die zuvor ermittelten Parameter benutzt.

Auch für die geometrische Isomerisierung von **2** wurde die Stoßrohr-Technik herangezogen. Die Auswertung erfolgte wieder durch Simulation unter Benutzung der zuvor für $2Z \rightleftharpoons 3Z$ und $3Z \rightleftharpoons 3E$ ermittelten Arrhenius-Parameter. Signifikante Aussagen liefert hierbei nur die Thermolyse von **2E**, die es erlaubt, die Aktivierungsparameter für die Reaktionen $2E \rightarrow 15$ und $2E \rightarrow 2Z$ zu bestimmen. Zuverlässige Aussagen über die Rückreaktionen können hier nicht gemacht werden. Im Falle der geometrischen Isomerisierung verhindert die extreme Lage des Bergman-Gleichgewichtes die Beobachtung nennenswerter Umsätze, im Falle

der Wasserstoffverschiebung wären hierzu Messungen ausgehend von **15** erforderlich.

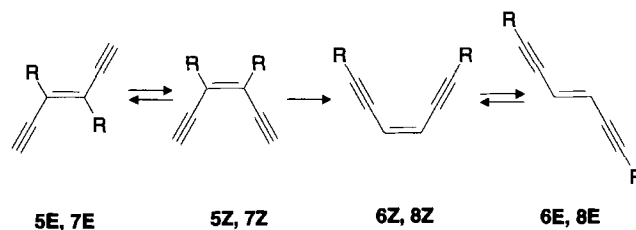
Bei der Thermolyse von **4** treten die bei **2** beobachteten Komplikationen nicht auf, die Bergman-Umlagerung ist hier entartet ($4aZ \rightleftharpoons 4bZ$). Ausgehend von **4E** werden jedoch neben dem geometrischen Isomeren **4Z** zwei weitere nicht identifizierte Produkte gebildet (**16**, **17**), die in Analogie zu **12E** durch 1,5-Wasserstoffverschiebung bzw. durch elektrocyclischen Ringschluß des primär gebildeten Allens **16** entstanden sein dürften. Für die Auswertung wurde die Summe dieser Nebenprodukte als konkurrierender Reaktionskanal behandelt.

Schema 7. Thermische Umlagerungen von **4**



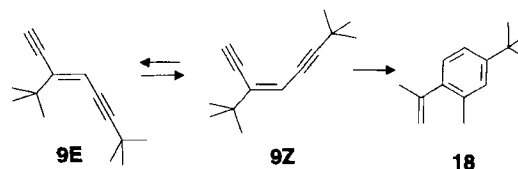
Die geometrische Isomerisierung von **5** und **7** kann mit akzeptabler Signifikanz nur in $E \rightarrow Z$ -Richtung verfolgt werden, da **5Z** sowie **7Z** durch eine schnelle Bergman-Umlagerung praktisch irreversibel in **6Z** bzw. **8Z** übergehen, die ihrerseits unter den Bedingungen dieser Reaktion einer Isomerisierung unterliegen.

Schema 8. Thermische Umlagerungen von **5** und **7**



Die geometrische Isomerisierung von **9** wird aufgrund der strukturellen Entartung durch die Bergman-Umlagerung nicht beeinträchtigt. Ausgehend vom *Z*-Isomeren wird jedoch neben der geometrischen Isomerisierung in einer irreversiblen, langsamen Reaktion ein weiteres Umlagerungsprodukt gebildet, dem aufgrund seiner spektroskopischen Eigenschaften die Struktur **18** zugesprochen werden muß. Ein analoges Thermolyseverhalten zeigt **10**, wodurch die Bildung eines mit **18** vergleichbaren Produktes nahegelegt ist.

Schema 9. Thermische Umlagerung von **9**

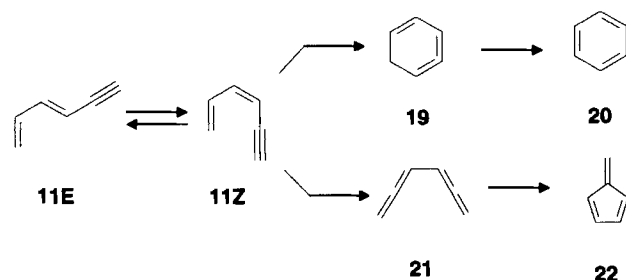


Wie früher bereits berichtet, ist die geometrische Isomerisierung von **11** von einer Umlagerung zu Benzol (**20**) beglei-

tet^[5b]. Es ist naheliegend, für diese Reaktion eine Cyclisierung von **11Z** zum Allen **19** mit nachfolgender 1,5-Wasserstoffverschiebung zu postulieren. Das Isobenzol **19** wurde kürzlich von Christl^[18] durch Abfangreaktionen nachgewiesen und von Janoschek^[19] theoretisch analysiert.

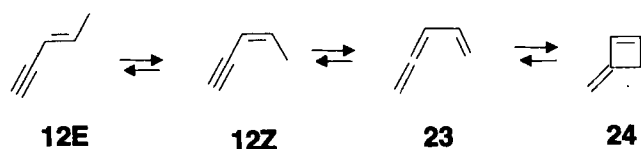
Wie die genaue Analyse der Reaktionsprodukte zeigte, wird neben Benzol ein weiteres Produkt **22** gebildet, das aufgrund der spektroskopischen Daten als Fulven identifiziert wurde. Wie die Kinetik der Reaktion erkennen läßt, werden **20** sowie **22** ausgehend von **11Z** gebildet, womit für die Bildung des Fulvens eine primäre 1,5-Wasserstoffverschiebung zum Bisallen **21** nahegelegt wird, das sich dann in bekannter Weise in Fulven (**22**) umlagert^[20].

Schema 10. Umlagerungen von **11** zu Benzol (**20**) und Fulven (**22**)



Während die Thermolyse von **12E** ausschließlich zum geometrischen Isomeren führt, wird bei **12Z** konkurrierend eine 1,5-Wasserstoffverschiebung zu 1,2,4-Pentatrien (**23**) beobachtet, das seinerseits mit 3-Methylen-1-cyclobuten (**24**) im Gleichgewicht steht.

Schema 11. Thermische Umlagerungen von **12**



Die kinetische Analyse des Reaktions-Schemas 11 wurde mit der Bestimmung des Gleichgewichtes **23** \rightleftharpoons **24**^[21] begonnen. Hierzu wurde die Umlagerung von **24** bei 8 Temperaturen zwischen 190 und 250°C mit Methylbutan als Stoßpartner in der Gasphase verfolgt. Unter diesen Reaktionsbedingungen wird die Bildung von **12Z** nicht beobachtet. Da die Gleichgewichtskonstante für das System **23** \rightleftharpoons **24** nicht bekannt war, erfolgte die Auswertung der Daten durch Simulation.

Im zweiten Schritt wurde dann mit der Stoßrohr-Technik die Thermolyse von **12E** und **12Z** untersucht, wobei neben den geometrischen Isomeren jetzt auch **23** und **24** gebildet werden. Für die Auswertung wurden **23** und **24** zusammengefaßt, da deren wechselseitige Umlagerung schnell gegenüber den hier betrachteten Umlagerungen ist. Die Auswertung erfolgte wieder durch Simulation, wobei das Reaktions-Schema **11** an die experimentellen Daten in Tab. 9 angepaßt wurde. Für die Wasserstoffverschiebung **12Z** \rightarrow **23** werden hierbei Aktivierungsparameter erhalten, die prak-

tisch mit denen für die analoge Reaktion **2E** \rightarrow **15** identisch sind.

Ein analoges Verhalten wird auch bei der Thermolyse von **13** beobachtet. Während **13E** praktisch ausschließlich das *Z*-Isomere liefert, führt die Thermolyse von **13Z** neben dem geometrischen Isomeren zu mehreren nicht weiter charakterisierten Isomeren, die in Analogie zu **12** durch 1,5-Wasserstoffverschiebungen und electrocyclischen Ringschluß entstanden sein dürften. Für die kinetische Auswertung wurde die Summe dieser Verbindungen als irreversible Konkurrenzreaktion zur geometrischen Isomerisierung angesetzt.

Tab. 1. Arrhenius- und Aktivierungsparameter für die Isomerisierung der Olefine **1**–**14**^{a)}

Reaktion	T_m ^{b)}	E_a ^{c)}	log A	ΔH^\ddagger ^{c)}	ΔS^\ddagger ^{d)}
1E \rightarrow 1Z	676	50.0 \pm 1.0	13.8 \pm 0.3	48.1 \pm 1.0	0.32 \pm 1.36
1Z \rightarrow 1E	676	50.0 \pm 1.0	13.8 \pm 0.3	48.1 \pm 1.0	0.32 \pm 1.36
2E \rightarrow 2Z	700	50.5 \pm 1.1	13.1 \pm 0.3	48.6 \pm 1.1	-2.80 \pm 0.96
2Z \rightarrow 2E	686	50.5 \pm 1.6	13.1 \pm 0.4	48.6 \pm 1.6	-2.77 \pm 1.52
3E \rightarrow 3Z	711	50.3 \pm 1.0	13.6 \pm 0.2	48.4 \pm 1.0	-0.64 \pm 0.87
3Z \rightarrow 3E	726	50.3 \pm 1.0	13.6 \pm 0.2	48.4 \pm 1.0	-0.64 \pm 0.87
4E \rightarrow 4Z	700	50.5 \pm 1.3	13.8 \pm 0.3	48.6 \pm 1.3	0.17 \pm 1.46
4Z \rightarrow 4E	700	50.7 \pm 1.0	13.9 \pm 0.2	48.9 \pm 1.0	0.86 \pm 0.77
5E \rightarrow 5Z	704	48.1 \pm 1.1	14.1 \pm 0.2	46.2 \pm 1.1	1.63 \pm 0.91
5Z \rightarrow 5E	704	(45.6)	(14.7)	(43.7)	(2.18)
6E \rightarrow 6Z	706	50.4 \pm 1.0	13.7 \pm 0.2	48.5 \pm 1.0	-0.25 \pm 0.95
6Z \rightarrow 6E	713	50.0 \pm 1.0	13.7 \pm 0.2	48.0 \pm 1.0	-0.13 \pm 0.82
7E \rightarrow 7Z	692	46.9 \pm 1.1	14.1 \pm 0.2	45.0 \pm 1.1	1.56 \pm 1.22
7Z \rightarrow 7E	692	(35.5)	(13.9)	(33.6)	(0.74)
8E \rightarrow 8Z	714	50.4 \pm 1.0	13.8 \pm 0.2	48.4 \pm 1.0	0.10 \pm 1.14
8Z \rightarrow 8E	725	49.8 \pm 1.0	13.8 \pm 0.2	47.8 \pm 1.0	0.12 \pm 1.02
9E \rightarrow 9Z	642	48.7 \pm 1.0	13.8 \pm 0.2	46.9 \pm 1.0	0.20 \pm 1.09
9Z \rightarrow 9E	674	47.8 \pm 1.2	14.0 \pm 0.3	45.9 \pm 1.2	1.18 \pm 1.28
10E \rightarrow 10Z	710	48.3 \pm 1.0	13.6 \pm 0.2	46.3 \pm 1.0	-0.59 \pm 0.83
10Z \rightarrow 10E	758	49.4 \pm 1.2	13.7 \pm 0.2	47.4 \pm 1.2	-0.35 \pm 0.95
11E \rightarrow 11Z	350	47.4 \pm 0.3	13.3 \pm 0.1	46.2 \pm 0.3	-1.04 \pm 0.47
11Z \rightarrow 11E	350	47.0 \pm 0.5	13.2 \pm 0.2	45.8 \pm 0.5	-1.74 \pm 0.97
12E \rightarrow 12Z	686	58.5 \pm 0.5	14.3 \pm 0.1	56.6 \pm 0.5	2.58 \pm 0.46
12Z \rightarrow 12E	686	57.6 \pm 0.7	14.0 \pm 0.1	55.7 \pm 0.7	1.21 \pm 0.45
13E \rightarrow 13Z	723	57.9 \pm 1.0	14.2 \pm 0.2	56.5 \pm 1.0	2.01 \pm 0.95
13Z \rightarrow 13E	801	57.1 \pm 1.0	13.9 \pm 0.2	55.5 \pm 1.0	0.66 \pm 0.78
14E \rightarrow 14Z	737	57.6 \pm 1.0	14.0 \pm 0.2	56.1 \pm 1.0	1.10 \pm 0.91
14Z \rightarrow 14E	733	57.5 \pm 1.0	14.4 \pm 0.2	56.0 \pm 1.0	2.84 \pm 2.83
23 \rightarrow 24	217	35.7 \pm 0.4	11.8 \pm 0.2	34.7 \pm 0.4	-7.40 \pm 0.9
24 \rightarrow 23	217	37.6 \pm 0.4	13.5 \pm 0.2	36.6 \pm 0.4	0.13 \pm 0.8
2Z \rightarrow 3Z	171	29.6 \pm 0.1	11.1 \pm 0.0	28.8 \pm 0.1	-10.52 \pm 0.2
3Z \rightarrow 2Z	726	34.3 \pm 1.5	11.1 \pm 0.3	31.8 \pm 1.5	-12.78 \pm 2.0
12 \rightarrow 23	686	47.3 \pm 0.5	12.4 \pm 0.1	45.4 \pm 0.5	-6.20 \pm 0.54
23 \rightarrow 12Z	686	47.6 \pm 1.8	12.3 \pm 0.3	45.7 \pm 1.8	-6.62 \pm 1.42
2E \rightarrow 15	700	47.2 \pm 1.1	12.1 \pm 0.22	45.3 \pm 1.1	-7.33 \pm 0.73
11Z \rightarrow 20	350	41.5 \pm 0.1	11.3 \pm 0.0	40.3 \pm 0.1	-10.3 \pm 0.2
11Z \rightarrow 22	350	45.0 \pm 0.1	11.0 \pm 0.1	43.8 \pm 0.1	-11.5 \pm 0.6

^{a)} Alle Fehlerangaben beziehen sich auf eine Vertrauensgrenze von 95%. – ^{b)} [°C]. – ^{c)} [kcal \cdot mol⁻¹]. – ^{d)} [cal \cdot K⁻¹ \cdot mol⁻¹].

3. Intrinsische Rotationsbarrieren

Die intrinsische Rotationsbarriere einer Doppelbindung ergibt sich aus der experimentellen Rotationsenthalpie durch Korrektur um die Differenz der sterischen Energiebeiträge von Grund- und Übergangszustand^[13]. Wie Abb. 1 verdeutlicht, sind diese Werte nicht davon abhängig, von welcher Seite aus die Reaktion untersucht wird.

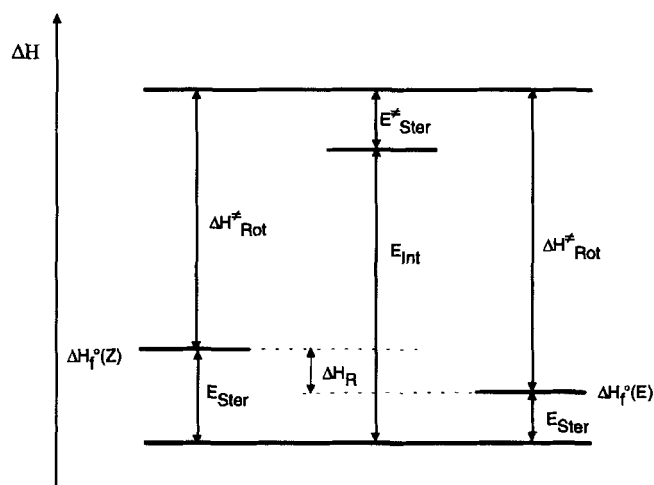


Abb. 1. Intrinsische Rotationsbarriere (E_{int})

Bei der Analyse der intrinsischen Rotationsbarrieren nichtkonjugierter Olefine hatten wir gezeigt, daß die sterischen Beiträge mit Hilfe von Kraftfeld-Rechnungen bestimmt werden können^[13]. In gleicher Weise wurden nun die Olefine **1–14** analysiert, wobei wir das MM2ERW-Kraftfeld^[22] in seiner neuesten Version^[23] benutzt haben.


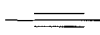
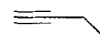


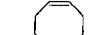



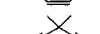

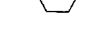

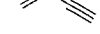
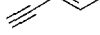

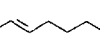


Die Eignung und Wahl dieses Kraftfelds für die Beschreibung von Alkinen und konjugierten En-inen ergibt sich aus Tab. 2, in der ein Vergleich der Literatur-bekanntesten Bildungsenthalpien von Alkinen und Alkinenen mit Rechenwerten des hier benutzten MM2ERW- sowie des MM3-Kraftfelds (Standard-Abweichung ± 0.6 bzw. ± 4.6 kcal mol⁻¹) vorgenommen wird. Die Bildungsenthalpien der Acetylene **11**, **29–34** wurden aus den Hydrierwärmern (Tab. 10) und den Bildungsenthalpien der entsprechenden gesättigten Verbindungen (Tab. 11) abgeleitet. Die Hydrierwärmere-Messungen erfolgten in der in Lit.^[24] beschriebenen Apparatur und mit der dort angegebenen Methode.

Die sterischen Energien der Grundzustände fallen unmittelbar bei der Kraftfeld-Berechnung der jeweiligen Bildungsenthalpien an. Bei der Berechnung der Übergangszustände wurde von dem Modell eines orthogonalen Diradikals ausgegangen^[28], wobei die Radikalzentren einen Abstand von 1.47 Å und eine trigonal-planare Geometrie mit Bindungswinkeln von 120° anstreben^[29].

Ein unmittelbarer Test auf die Güte der Kraftfeld-Rechnungen ergibt sich aus dem Vergleich der jeweils, ausgehend von den Z- oder E-Isomeren, berechneten E_{int} -Werte (s. Tab. 3). Die sich hier ergebenden Differenzen reflektieren unmittelbar die Fehler bei der Berechnung der sterischen Energien der Grundzustände. Wie die Daten der Tab. 3 aus-

weisen, beträgt die Standard-Abweichung hier ± 0.2 kcal mol⁻¹.

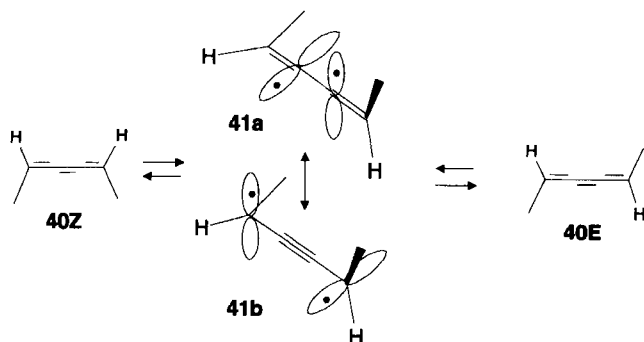
Tab. 2. Bildungsenthalpien [kcal · mol⁻¹] von Alkinen und konjugierten Eninen

Substanz	Nr.	ΔH_f^0 exp.	ΔH_f^0 MM2ERW	ΔH_f^0 MM3
H—C≡C—H	25	54.30 ^[25]	54.33	54.37
	26	44.58 ^[25]	44.31	45.07
	27	34.70 ^[25]	34.66	35.70
	28	39.48 ^[25]	39.83	40.09
	29	-0.80	-0.95	6.62
	30	-15.10	-15.00	-15.77
	31	39.87	40.59	46.37
	32	17.70	17.68	18.82
	33	16.70	16.03	27.10
	34	123.17	123.09	127.70
	35	-130.0 ^[26]	-131.65	[a]
	36	61.86 ^[27]	60.63	61.10
	37	58.00 ^[27]	58.00	[a]
	38	70.4 ^[22]	70.60	[a]
	12E	61.3 ^[22] 61.4 ^[27]	62.50	[a]
	12Z	61.7 ^[22] 60.9 ^[27]	61.68	[a]
	39	36.0 ^[27]	36.33	[a]
	1E	128.6 ^[22]	128.63	[a]
	1Z	129.5 ^[22]	128.94	[a]
	11Z	84.7	84.14	[a]

[a] Berechnung mit der derzeitigen Version nicht möglich.

Die Berechnung der Propargyl-Stabilisierungsenergie sollte auch aus der bekannten Rotationsbarriere^[30] der geometrischen Isomerisierung des 2,3,4-Hexatriens (**40**) möglich sein. Im Übergangszustand der Reaktion wird ein Diradikal **41** gebildet, dessen Resonanzstruktur **41b** ein orthogonales Bis-propargyl-Radikal darstellt. Erwartungsgemäß ergeben sich hier weder im Grund- noch im Übergangszu-

stand sterische Energie-Beiträge, so daß hier die intrinsische Rotationsbarriere und die experimentelle Rotationsenthalpie gleich groß sind.



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

Substrat	ΔH_f^0 ^{a)}	$E_{\text{Ster}}^{\text{a)}} + \Delta H_{\text{Rot}}^{\text{b)}} - \Delta H_{\text{Ster}}^{\text{a)}} = E_{\text{Int}}$			
1Z	128.9 ^[22]	0.1	48.1	0.0	48.2
1E	128.6 ^[22]	0.2	48.1	0.0	48.3
2Z	110.5	1.6	48.6	1.5	48.7
2E	110.5	1.6	48.6	1.5	48.7
3Z	105.2	-0.2	48.4	0.0	48.2
3E	105.2	-0.2	48.4	0.0	48.2
4Z	88.9	1.5	48.9	1.4	49.0
4E	88.8	1.4	48.6	1.4	48.6
5Z	87.7	7.6	(43.7)	2.7	(48.6)
5E	85.1	4.9	44.8	2.7	48.4
6Z	85.4	10.8	48.0	10.1	48.7
6E	84.8	10.3	48.5	10.1	48.7
7Z	86.9	21.6	(33.6)	6.7	(48.5)
7E	75.6	10.3	45.0	6.7	48.6
8Z	70.0	12.9	48.4	12.6	48.7
8E	70.6	13.5	47.8	12.6	48.7
9Z	72.2	11.0	45.9	8.9	48.0
9E	71.9	10.6	46.9	8.9	48.6
10Z	85.9	8.5	46.3	6.3	48.5
10E	84.9	7.5	47.4	6.3	48.6
<hr/>					
11Z	84.1	2.4	45.7	1.0	47.1
11E	83.9	2.2	46.2	1.0	47.4
<hr/>					
12Z	61.7 ^[22]	0.7	55.7	0.0	56.4
12E	61.9 ^[22]	0.3	56.6	0.0	56.3
13Z	50.5	2.9	54.9	1.4	56.4
13E	50.0	2.5	55.1	1.4	56.2
14Z	43.7	3.5	55.5	2.6	56.5
14E	43.8	3.6	55.5	2.6	56.6
<hr/>					
40Z	63.3 ^[22]	0.0	31.0 ^[30]	0.0	31.0
40E	63.3 ^[22]	0.0	31.0 ^[30]	0.0	31.0

^{a)} Kraftfeld-Werte s. Text. – ^{b)} Siehe Tab. 1.

4. Propargyl-Stabilisierungsenergie (PrSE)

Die in Tab. 3 aufgelisteten intrinsischen Rotationsbarrieren lassen sich in vier Gruppen aufteilen, die Barrieren der Diin-ene 1–10 (Mittelwert $48.5 \pm 0.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$), die der In-ene 12–14 (Mittelwert $56.4 \pm 0.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$), die des In-diens 11 ($47.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) und die des Triens 40 (31.0

$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$). Vergleicht man die Werte der ersten beiden Gruppen mit der entsprechenden Barriere isolierter Doppelbindungen von $65.9 \pm 1.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[13], dann resultiert pro Alkynylsubstituent eine Absenkung der Torsionsbarriere um $8.9 \pm 1.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (s. Tab. 5). Im Falle von 11 muß bei dem analogen Vergleich um die Stabilisierung des intermediären Diradikals durch die Allyl-Gruppe von $9.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[13] korrigiert werden, womit sich für den Alkynylsubstituent eine Erniedrigung der Torsionsbarriere von $8.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ergibt (s. Tab. 5).

Um aus der Absenkung der Torsionspotentiale die Propargyl-Stabilisierungsenergie (PrSE) abzuleiten, muß um die Konjugationsenergie der Grundzustände korrigiert werden. Im Gegensatz zu den Polyenen, bei denen die Wechselwirkung der Doppelbindungen zu einer Stabilisierung führt, ergibt sich aus der konjugativen Wechselwirkung der Enine eine Destabilisierung (s. Tab. 4). Dieser Effekt führt zu einer Erniedrigung der Rotationsbarriere, und der aus der Rotationsbarriere abgeleitete Substituenteneffekt muß um diesen Betrag vergrößert werden.

Wie Tab. 4a) ausweist, zeigen Diin-ene und In-ene die hohe thermochemische Konjugationsenergie von $1.1 \pm 0.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Für die konjugative Stabilisierung eines Radikals durch eine Alkynylgruppe erhalten wir somit einen Wert von $8.9 - 1.1 = 7.8 \pm 1.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (s. Tab. 5), wobei als Fehler die Wurzel aus der Summe der Fehlerquadrate der intrinsischen Rotationsbarrieren und der thermochemischen Konjugationsenergie angesetzt wurde.

Tab. 4. Thermochemische Konjugationsenergie [$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$]

a) von En-inen

Edukt	Produkt	ΔH_{H}	konj. Energie ^{a)}
		-29.3 ^[22]	2.4 / 2 = +1.2
		-26.9 ^[25]	
		-31.2 ^[22]	+ 1.0
		-30.2 ^[25]	

b) von Cumulen

Edukt	Produkt	ΔH_{H}	konj. Energie ^{a)}
		-53.2 ^[22]	+ 26.3
		-26.9 ^[25]	

^{a)} Definiert im thermodynamischen Sinn mit: stabilisierend = (-), destabilisierend = (+).

Im Falle von 40 ergibt die analoge Analyse eine Absenkung des Torsionspotentials gegenüber der ungestörten olefinischen Doppelbindung von $65.9 - 31.0 = 34.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Um hieraus die PrSE abzuleiten, muß um die Destabilisierung der mittleren Doppelbindung des Triens 40 ge-

genüber der einer nicht kumulierten Doppelbindung korrigiert werden. Wie Tab. 4b) zeigt, beträgt diese Differenz $26.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, die sich um $6.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ [31] auf $19.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ erniedrigt, wenn man berücksichtigt, daß im Übergangszustand der geometrischen Isomerisierung von **40** das resultierende Dien in einer orthogonalen Anordnung vorliegt (**41a**). Für die PrSE erhalten wir damit $(34.9 - 19.4)/2 = 7.75 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, die dem zuvor berechneten Wert von $7.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ sehr nahe kommt.

Tab. 5. Berechnung der PrSE [kcal mol^{-1}] aus Rotationsbarrieren

Mittlere Intrinsische Barriere	Korrektur Vinyl-Gruppe	Stabilisierung pro Alkylgruppe	Korrektur Grundzustand	PrSE
1-10: 48.5	-	$(65.9-48.6)/2 = 8.6$	1.1	7.6
12-14: 56.4	-	$65.9-56.4 = 9.5$	1.1	8.4
11: 47.3	9.7	$65.9-(47.3+9.7) = 8.95$	1.1	7.85
40: 31.0	-	$(65.9-31.0)/2 = 17.5$	9.7	7.8
Mittelwert				7.8 ± 1.3

Aufgrund unserer Analyse resultiert für die Propargyl-Stabilisierungsenergie ein Wert, der unabhängig vom Substitutionsgrad des Radikals zu sein scheint. Das ist auf den ersten Blick überraschend, wenn man bedenkt, daß sich die Stabilität von Radikalen mit steigender Substitution erhöht. Die PrSE 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 Alkylsubstituenten ersetzen, und augenscheinlich ist diese Differenz bei einem sekundären und tertiären Radikal praktisch gleich groß.

In Tab. 6 sind der hier abgeleiteten Propargyl-Stabilisierungsenergie (PrSE) Literatur-Werte gegenübergestellt, die fast alle über die Bildungsenthalpie des Propargyl-Radikals

Tab. 6. Propargyl-Stabilisierungsenergien [$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$]

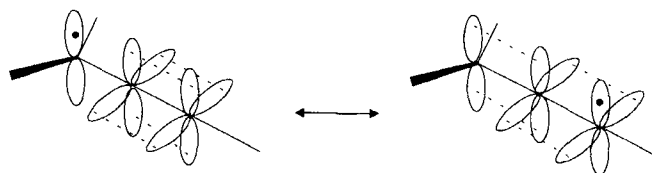
Methode	Bezugsmolekül	ΔH_f^0 (\bullet R)	PrSE ^{a)}	Referenz
Elektronen-Stoß	$\bullet \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	75	17.7	Lossing, 1957 ^[36]
Elektronen-Stoß	$\bullet \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	82	10.7	Franklin, 1973 ^[37]
	$\bullet \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{CH}$	59.5	17.1	
ASE - PrSE			9.5	Martin, 1967 ^[35]
Iod katal. Isomeris.	$\bullet \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	86	6.7	Walsh, 1971 ^[34]
Dissoziation, Stoßrohr	$\bullet \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	80.7	12.0	Tsang, 1970 ^[39] Tsang, 1978 ^[40]
	$\bullet \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	82.7	10.0	
	$\bullet \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$		11.8	
Dissoziation, VLPP	$\bullet \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	81.5	11.2	King, 1979 ^[41] King, 1979 ^[42] King, 1981 ^[43]
	$\bullet \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{CH}$	61.5	15.1	
	$\bullet \text{CHCH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	65.2	10.9	
	$\bullet \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	53.0	13.8	
Rotationsbarrieren	$\bullet \text{CHRC}\equiv\text{CH}$		7.8 ± 1.3	diese Arbeit
	$\bullet \text{CR}_2\text{C}\equiv\text{CH}$			
	$\bullet \text{CH}=\text{CR}$			

a) Berechnet mit den von Gutman^[33] angegebenen C-H-Dissoziationsenergien.

oder der Methyl-substituierten Derivate berechnet wurden. Als zusätzliche Größe werden hierzu die C-H-Dissoziationsenergien der Referenzmoleküle benötigt. Diese sind in den letzten Jahren mehrfach nach oben korrigiert worden^[32]. In Tab.6 wurden die neueren Werte von Gutman^[33] benutzt, was zu Unterschieden gegenüber den Originalarbeiten führt.

Die von uns ermittelte Stabilisierungsenergie liegt am unteren Ende der Literatur-Werte und kommt dem von Walsh^[34] aus der Iod-katalysierten Propin \rightleftharpoons Allen-Isomerisierung abgeleiteten Wert sowie dem von Martin^[35] aus der Differenz der Allyl- und Propargyl-Stabilisierung berechneten nahe. Walsh hat im Hinblick auf die Diskrepanz zu den Messungen von Lossing^[36] sowie Franklin^[37] auf die generelle Unsicherheit der Elektronen-Stoß-Methode^[38] hingewiesen und daran erinnert, daß bei den aus Dissoziationsmessungen abgeleiteten Werten unterstellt wird, daß für die Radikal-Rekombination $E_a = 0$ ist. Die hieraus resultierende Unsicherheit wird in der vorliegenden Arbeit durch die Wahl der geometrischen Isomerisierung als der zu analysierenden Reaktion vermieden. Als echt einstufiger Prozess ist die Bildungsenthalpie des Übergangszustands hier identisch mit der des Diradikals. Konzeptionell ist die geometrische Isomerisierung von Doppelbindungen daher ideal zur Bestimmung von Substituenteneffekten von Radikalen geeignet. Die Fehlerbreite ergibt sich hier nur aus der Fehlersumme der intrinsischen Rotationsbarrieren und der thermochemischen Konjugationsenergien, wobei wir versucht haben, durch einen hinreichend großen Datensatz eine statistisch gesicherte Aussage zu erhalten.

Die Propargyl-Stabilisierungsenergie (PrSE) ist ein Substituenten-Effekt, der die Energie beschreibt, die bei der Substitution einer Radikal-gebundenen Alkyl- durch eine Alkylgruppe frei wird. Qualitativ läßt sich diese Energie mit der im Propargyl-Radikal vorhandenen Delokalisationsmöglichkeit verstehen, symbolisiert durch die Propargyl-Allenyl-Resonanzstrukturen. Überraschend ist jedoch, daß die PrSE deutlich kleiner als die Allyl-Stabilisierungsenergie ist (7.8 vs. $13.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$).



Der Grund für diese Differenz liegt in der unterschiedlichen thermochemischen Konjugations-Energie von Doppel- und Dreifachbindung. Während die konjugative Verknüpfung von zwei Doppelbindungen um $3.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ gegenüber der isolierten Anordnung begünstigt wird^[1b], ergibt die entsprechende Anordnung von Doppel- und Dreifachbindung eine Destabilisierung um $1.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ (s. Tab. 4). Es ist dieser Unterschied in der Bindungsenergie zwischen den unterschiedlich hybridisierten Kohlenstoffatomen von $3.8 + 1.2 = 5.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, der im wesentlichen für die Differenz zwischen Propargyl- und Allyl-Stabilisierung von $5.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ verantwortlich ist.

Tab. 7. Vergleich von experimentellen Bildungsenthalpien [$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$] und theoretischen Erwartungswerten

Substrat	exp.	MM-EVBH ^[45]	AM1 ^[46]
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\bullet$	85.2	86.03	78.69

Für die geringere elektronische Stabilisierung des Propargyl- gegenüber dem Allyl-System verbleibt somit nur ein Beitrag von $0.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Verständlich wird diese Differenz, wenn man bedenkt, daß die mit der Delokalisierung im Propargyl-Radikal einhergehende Verlängerung der $C_{\text{sp}}-C_{\text{sp}}$ -Dreifachbindung mit einem Verlust an Bindungsenergie für die orthogonale Doppelbindung erkauft wird.

Über die Definition der Propargyl-Stabilisierungsenergie als der Differenz der C-H-Dissoziationsenergie von Propan und Propin ist die PrSE mit der Bildungsenthalpie des Propinyl-Radikals verbunden. Mit einem Wert von PrSE = $7.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ergibt sich eine Bildungsenthalpie von $\Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{H}_3) = 85.19 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, dem in Tab. 7 theoretische Erwartungswerte gegenübergestellt sind. Während die EVBH-Methode dem experimentellen Wert sehr nahe kommt, ergeben sich mit der AM1-Methode, wie auch bei anderen Radikalen^[45], deutliche Abweichungen. Die in der Lit.^[44] publizierten Ab-initio-Werte sind alle älteren Datums und sollten für eine vergleichende Beurteilung nicht herangezogen werden.

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

Experimenteller Teil

1. *Kinetische Messungen*: Die in Tab. 8 aufgelisteten Geschwindigkeitskonstanten wurden unter stationären Bedingungen in der in Lit.^[14] beschriebenen Apparatur und mit der dort angegebenen Technik ermittelt.

Tab. 8. Geschwindigkeitskonstanten [$\text{s}^{-1} \cdot 10^5$]

T [°C]	189.15	197.90	199.30	209.75	219.20	229.20	239.65	250.00
$k_{23,24}$	0.8818	1.8053	2.0468	4.6676	9.5385	20.087	41.728	78.575
$k_{24,23}$	4.8270	10.334	11.842	28.159	59.664	130.30	280.66	552.77

T [°C]	140.80	150.75	160.66	170.73	181.34	191.59	201.05
$k_{2Z,3Z}$	2.8600	6.6170	14.831	32.226	70.647	146.90	276.85

T [°C]	319.17	320.05	329.61	330.24	340.25	340.49
$k_{11E, 11Z}$	7.111	6.982	13.27	13.59	26.65	26.94
$k_{11Z, 11E}$	7.946	6.945	13.89	13.57	26.91	26.89
$k_{11Z, 20}$	7.732	8.011	14.28	14.37	25.44	26.12
$k_{11Z, 22}$	0.3129	0.3388	0.7384	0.6625	1.234	1.435

T [°C]	349.58	350.13	358.72	370.53	379.55	380.21
$k_{11E, 11Z}$	48.55	48.80	84.03	165.6	287.7	282.7
$k_{11Z, 11E}$	49.20	49.26	84.51	166.1	291.7	280.7
$k_{11Z, 20}$	43.18	43.86	69.88	126.9	201.8	208.7
$k_{11Z, 22}$	2.142	2.212	3.531	7.383	10.89	12.04

Die in Tab. 9 aufgelisteten Thermolyse-Daten wurden mit dem in Lit.^[13] beschriebenen Single-Pulse-Stoßrohr und mit der dort angegebenen Technik gewonnen. Wenn nicht anders angegeben, wurde als Referenz die Cycloheptatrien→Toluol-Umlagerung verwendet.

Tab. 9. Stoßrohr-Daten

T [°C]	669.4	671.8	671.9	676.8	680.7	685.0	704.1	704.6
8Z (0) [%]	99.62	99.16	99.62	99.49	99.49	99.16	99.16	99.16
8E (0) [%]	0.38	0.84	0.38	0.51	0.51	0.84	0.84	0.84
t [ms]	1.377	1.360	1.439	1.358	1.389	1.446	1.433	1.418
8Z [%]	88.58	87.72	87.40	86.47	84.98	83.21	76.62	76.74
8E [%]	11.42	12.28	12.60	13.53	15.02	16.79	23.38	23.26

T [°C]	718.4	726.0	730.2	733.4	750.3	764.5	782.9
8Z (0) [%]	99.62	99.49	99.62	99.16	99.62	99.16	99.16
8E (0) [%]	0.38	0.51	0.38	0.84	0.38	0.84	0.84
t [ms]	1.416	1.404	1.462	1.361	1.501	1.459	1.498
8Z [%]	71.55	69.44	68.50	67.14	63.43	63.16	62.88
8E [%]	28.45	30.56	31.50	32.86	36.57	36.84	37.12

T [°C]	668.6	691.2	697.4	715.6	716.4	721.4
8E (0) [%]	97.99	95.64	97.99	97.99	95.64	95.64
8Z (0) [%]	2.01	4.36	2.01	2.01	4.36	4.36
t [ms]	1.496	1.409	1.439	1.457	1.350	1.421
8E [%]	84.11	75.78	73.98	66.68	66.69	64.82
8Z [%]	15.89	24.21	26.02	33.32	33.31	35.18

T [°C]	730.3	736.1	747.2	756.9	759.3
8E (0) [%]	97.99	95.64	97.99	97.99	95.64
8Z (0) [%]	2.01	4.36	2.01	2.01	4.36
t [ms]	1.424	1.389	1.488	1.477	1.371
8E [%]	62.31	60.66	58.21	57.20	56.85
8Z [%]	37.69	39.34	41.79	42.80	43.15

T [°C]	650.0	662.9	675.5	686.5	694.4	695.9	704.1	711.0	717.8
3Z (0) [%]	98.27	98.27	98.22	98.27	98.22	97.73	97.73	97.73	98.22
3E (0) [%]	1.07	1.07	1.02	1.07	1.02	1.37	1.37	1.37	1.02
2Z (0) [%]	0.66	0.66	0.76	0.66	0.76	0.91	0.91	0.91	0.76
t [ms]	1.368	1.377	1.362	1.407	1.515	1.405	1.430	1.361	1.422
3Z [%]	90.92	88.37	85.72	81.76	79.35	79.45	76.37	73.98	70.80
3E [%]	8.17	10.76	13.43	17.41	19.88	19.77	22.88	25.26	28.48
2Z [%]	0.91	0.87	0.86	0.83	0.77	0.78	0.76	0.76	0.71

T [°C]	719.7	726.5	736.0	742.3	772.5	771.8	784.0	802.4
3Z (0) [%]	97.73	98.27	98.27	98.22	98.22	97.73	97.73	98.27
3E (0) [%]	1.37	1.07	1.07	1.02	1.02	1.02	1.02	1.07
2Z (0) [%]	0.91	0.66	0.66	0.76	0.76	0.76	0.76	0.66
t [ms]	1.396	1.394	1.440	1.441	1.376	1.454	1.436	1.492
3Z [%]	70.80	68.06	64.25	63.19	58.47	58.37	56.99	56.51
3E [%]	28.51	31.32	35.11	36.20	40.91	41.06	42.44	42.93
2Z [%]	0.68	0.62	0.64	0.61	0.62	0.57	0.57	0.56

T [°C]	625.6	691.0	695.8	711.7	712.4	721.1	729.1	731.5	734.8
3E (0) [%]	99.68	98.62	98.62	97.81	98.62	98.62	97.81	98.62	93.18
3Z (0) [%]	0.32	1.38	1.38	2.19	1.38	1.38	2.19	1.38	6.82
2Z (0) [%]	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
t [ms]	1.443	1.379	1.424	1.354	1.390	1.436	1.412	1.424	1.436
3E [%]	95.67	80.68	79.94	72.91	73.46	70.18	66.28	66.13	62.73
3Z [%]	4.33	19.14	19.91	26.86	26.27	29.58	33.45	33.51	37.07
2Z [%]	0.00	0.18	0.15	0.23	0.27	0.24	0.28	0.36	0.21

T [°C]	737.2	745.6	760.8	769.1	770.9	785.8	797.6
3E (0) [%]	93.18	97.81	97.81	93.18	97.81	97.81	98.62
3Z (0) [%]	6.82	2.19	2.19	6.82	2.19	2.19	1.38
2Z (0) [%]	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
t [ms]	1.339	1.418	1.401	1.315	1.369	1.403	1.489
3E [%]	62.77	61.79	58.99	57.04	57.73	55.98	55.30
3Z [%]	36.96	37.84	40.58	42.59	41.80	43.56	44.20
2Z [%]	0.27	0.38	0.69	0.37	0.47	0.46	0.50

T [°C]	652.4	664.3	668.7	668.8	680.7	696.0	705.2	707.3	720.8
2Z (0) [%]	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
t [ms]	1.374	1.357	1.356	1.407	1.383	1.441	1.369	1.406	1.454
2Z [%]	7.40	7.10	6.70	6.61	6.54	6.09	6.00	5.62	6.14
2E [%]	0.98	1.33	1.37	1.50	1.67	2.16	2.27	2.37	2.69
3Z [%]	87.56	83.42	83.01	82.31	79.63	72.73	71.16	69.56	62.45
3E [%]	4.06	8.15	8.92	9.59	12.16	19.02	20.57	22.44	28.51

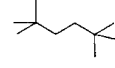
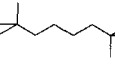

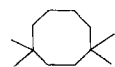
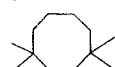

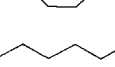
nutzten gepackten Säulen erfolgt bei der jeweiligen Versuchsvorschrift. – Abkürzungen: TBAF = Tetrabutylammoniumfluorid.

Tab. 10. Daten der Hydrierwärme-Messungen^[47]

Substrat	Titrgeschw. ^{a)}	Katalys. ^{b)}	H ₂ -Verbr. ^{c)}	Energie ^{d)}	-ΔH _H ^{e)}	-ΔH _H ^{e)}
29 ^[48]	0.858	0.1008	0.1735	5.7958	66.81	
29	0.734	0.2018	0.1470	4.8951	66.60	
29	0.838	0.2019	0.1681	5.6137	66.79	
29	0.838	0.2019	0.1682	5.5876	66.44	
						66.7±0.1
30 ^[49]	0.866	0.1961	0.1742	5.4525	62.60	
30	0.866	0.1961	0.1748	5.4398	62.24	
						62.4±0.2
31 ^[49]	0.624	0.1599	0.1247	4.3439	69.67	
31	0.858	0.1992	0.1709	5.9413	69.53	
31	0.858	0.1992	0.1710	5.9311	69.37	
31	0.762	0.1024	0.1505	5.2547	69.83	
						69.6±0.2
32 ^[49]	0.875	0.2499	0.1710	6.3133	73.84	
32	0.751	0.2529	0.1492	5.4921	73.62	
						73.7±0.1
33 ^[49]	0.691	0.2584	0.1383	5.0431	72.93	
33	0.840	0.3012	0.1672	6.066	72.56	
						72.7±0.2
34 ^[50]	0.399	0.2061	0.1596	6.0768	152.3	
34	0.356	0.1020	0.1431	5.4843	153.3	
34	0.451	0.1036	0.1815	6.9469	153.1	
34	0.398	0.1001	0.1569	5.9818	152.5	
34	0.398	0.1001	0.1571	6.0209	153.3	
						152.9±0.3
11Z	0.454	0.0698	0.1817	5.6736	124.7	
11Z	0.423	0.1015	0.1716	5.3368	124.4	
11Z	0.422	0.1077	0.1687	5.2761	125.1	
11Z	0.453	0.1117	0.1814	5.6279	124.1	
11Z	0.435	0.1499	0.1728	5.3611	124.1	
11Z	0.421	0.1499	0.1701	5.290	124.4	
						124.7±0.4 ^{d)}

a) [mol · s⁻¹ · 10⁷]. – b) [g]. – c) [mol · s⁻¹ · 10⁶]. – d) [mcal · s⁻¹]. – e) [kcal · mol⁻¹]. – f) Um Lösungsmittel-Effekt von 0.3 kcal · mol⁻¹ nach Lit.^[51] korrigiert.

Tab. 11. Berechnung der Bildungsenthalpien [kcal mol⁻¹] von **29–34**

Substanz	Hydrierwärme	Hydr.-Produkt	ΔH _f ⁰ Hydr. Prod.	ΔH _f ⁰ Substanz
29	66.7		-67.5 ^{a)}	-0.8
30	62.9		-78.0 ^{a)}	-15.1
31	69.6 69.0 ^[52]		-29.73 ^[25]	39.9
32	73.7		-56.0 ^{a)}	17.7
33	72.7		-56.0 ^{a)}	16.7
34	152.9		-29.73 ^[25]	123.2
11Z	124.7		-39.92 ^[25]	84.7

a) MM2ERW-Kraftfeld^[22].

Die folgenden Edukte und Zwischenverbindungen wurden nach Literaturvorschriften hergestellt: Methyl-[(trimethylsilyl)ethinyl]-keton^[53], *tert*-Butyl-[(trimethylsilyl)ethinyl]-keton^[44], Isopropylacetylen^[54], 2,2-Dimethyl-5-hexin-3-ol und zugehöriges Tosylat^[7], 2-Methyl-5-hexin-3-ol und entsprechendes Tosylat^[7]. Die restlichen verwendeten Substanzen sind kommerziell erhältlich. Die Synthesen wurden nicht auf Ausbeuten optimiert; die Ausbeute wurde aufgrund der Instabilitäten der Substanzen gegen Sauerstoff nur durch GC-Analyse abgeschätzt.

3.2. Versuchsvorschriften

3,4-Dimethyl-3-hexen-1,5-diin (2E und 2Z): Versuchsdurchführung analog der Darstellung von **7E**. Ausgehend von 8.5 g Methyl-[(trimethylsilyl)ethinyl]-keton (**1a**) erhält man 12.8 ml einer ca. 20proz. Lösung des Endiins in Pentan (2.56 g; 0.0256 mol; 40.5%), welche längere Zeit bei -23°C aufbewahrt werden kann. Die Isomere werden anschließend gaschromatographisch aufgetrennt (OV17/2 m/20%; Säulentemp. 80°C, Injektortemp. 180°C; Detektortemp. 160°C; Retentionszeit **2E** 10, **2Z** 17.5 min) und sofort weiter umgesetzt. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Angaben der Literatur^[2] überein.

4-Octen-2,6-diin (3E und 3Z): In einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Gaseinlaß werden ca. 10.3 g Methylacetylen in 125 ml wasserfreies THF kondensiert. Nun werden bei -78°C 78.2 ml einer 1.6 M Lösung von *n*BuLi in Hexan zugetropft und 10 min gerührt. Zu der leicht trüben Lösung des Propinylolithiums wird in einer Portion eine Lösung von 17.2 g ZnCl₂ in THF sowie die Katalysatorlösung (0.6 g; 5.2 · 10⁻⁴ mol Pd[PPh₃]₄; 12 ml THF) gegeben. Nach Zufügen von 4.2 ml 1,2-Dibromethylen (*cis/trans*-Gemisch, 9.43 g; 0.051 mol) wird 24 h bei Raumtemp. gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt durch Hydrolyse mit ges. Ammoniumchloridlösung (300 ml) und Extraktion mit Pentan (200 ml). Nach Trocknen der organischen Phase mit Natriumsulfat wird im Rotationsverdampfer eingengt und die verbleibende Lösung im Ölpumpenvakuum destilliert. Ausb. ca. 3.7 g (Verhältnis **3Z:3E** = 1:1, GC-Analyse); 0.036 mol; 71% bez. auf eingesetztes 1,2-Dibromethylen. Die Trennung der Isomeren erfolgte über eine 2-m-SE 30-Säule (15%), Säulentemp. 90°C, Injektortemp. 150°C, Detektortemp. 110°C, Retentionszeiten: **3Z** 17 min, **3E** 23 min.

cis-4-Octen-2,6-diin (3Z): ¹H-NMR (400 MHz): δ = 2.04 (s, 6H), 5.69 (s, 2H). – ¹³C-NMR (101 MHz): δ = 4.82 (CH₃), 77.28 (quart. C), 93.34 (quart. C), 118.82 (quart. C). – IR (Film, NaCl-Scheiben): ν̄ = 3027 cm⁻¹ (w), 3043 (w), 2956 (w), 2917 (s), 2851 (w), 2216 (m), 1685 (w), 1581 (w), 1438 (w), 1400 (w), 1376 (w), 749 (s). – UV (*n*-Hexan): λ (lg ε) = 252 nm (3.97), 258 (4.10), 260 (4.08), 266 (3.99), 272 (4.09). – MS, *m/z* (%): 104 (30), 91 (7), 89 (11), 77 (43), 65 (5), 61 (11), 51 (21), 44 (100). – HRMS: ber. 104.062600, gef. 104.062.

trans-4-Octen-2,6-diin (3E): ¹H-NMR (400 MHz): δ = 1.95 (s, 6H), 5.85 (s, 2H). – ¹³C-NMR (101 MHz): δ = 4.39 (CH₃), 78.20 (quart. C), 90.32 (quart. C), 120.24 (quart. C). – IR (KBr): ν̄ = 3031 cm⁻¹ (w), 2956 (m), 2912 (m), 2845 (m), 2343 (vw), 2219 (s), 2174 (vw), 2047 (vw), 1768 (w), 1458 (w), 1438 (w), 1434 (w), 944 (s), 490 (s). – MS, *m/z* (%): 104 [M⁺] (100), 77 (70), 63 (25), 51 (52). – UV (*n*-Hexan): λ (lg ε) = 252 nm (4.29), 256 (4.38), 258 (4.41), 264 (4.37), 272 (4.39), 274 (4.34). – HRMS: ber. 104.062, gef. 104.062.

4,5-Dimethyl-2,6-octadiin-4,5-diol (VI)^[55]: 28.2 g (ca. 25 ml, 0.705 mol) Propin werden in einen Kolben kondensiert, mit 100 ml THF versetzt und die Lösung auf -90°C gekühlt. Bei dieser Temp. werden 434.4 ml 1.6 M *n*-BuLi-Lösung in Hexan zugetropft, und anschließend wird 10 min gerührt. Nun wird eine Lösung von 72.3 g

LiBr (wasserfrei) in THF zu der Reaktionsmischung in einer Portion gegeben. Bei einer Kühlbadtemp. von -65 bis -55°C erfolgt die Zugabe von 24.3 g (0.28 mol) Biacetyl in 100 ml THF. Man ließ über Nacht langsam auf Raumtemp. kommen, versetzte mit 500 ml ges. Ammoniumchloridlösung und extrahierte die rotbraune Mischung 5mal mit je 100 ml Ether. Nach Trocknen mit Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Die anschließende Destillation bei $142-157^{\circ}\text{C}/68-64$ mbar lieferte 27.0 g (0.16 mol, 57%) Diol **VI**. Für die Charakterisierung wurden die Diastereomeren durch präparative Gaschromatographie [SE 30, 3 m, 20%, Säulentemp. 130°C , Retentionszeit (1) 15.0, (2) 19.8 min] getrennt.

VI, Diastereomer 1: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): $\delta = 1.46$ (s, 6H), 1.84 (s, 6H), 2.14 (br. s, 2H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz): $\delta = 3.71$ (CH_3), 23.27 (CH_3), 73.91 (quart. C), 80.81 (quart. C), 81.35 (quart. C). – IR (Film, NaCl): $\tilde{\nu} = 3442$ cm^{-1} (br. s), 2993 (s), 2943 (m), 2922 (s), 2874 (w), 2858 (w), 2254 (w), 1444 (m), 1373 (s), 1340 (s), 1149 (m), 1122 (s), 1087 (s), 922 (m). – UV (*n*-Hexan): keine Absorption. – MS, *m/z* (%): 165 (1) [$\text{M}^+ - 1$], 151 (11), 123 (9), 83 (100), 69 (40), 43 (89).

VI, Diastereomer 2: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): $\delta = 2.53$ (s, 6H), 1.84 (s, 6H), 2.66 (br. s, 2H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz): $\delta = 3.45$ (CH_3), 25.14 (CH_3), 73.83 (quart. C), 80.00 (quart. C), 81.53 (quart. C). – IR (Film, NaCl): $\tilde{\nu} = 3425$ cm^{-1} (br. s), 2993 (s), 2962 (m), 2941 (s), 2922 (w), 2872 (w), 2857 (w), 2249 (m), 1445 (m), 1370 (s), 1348 (s), 1345 (s), 1255 (m), 1124 (s), 1092 (s), 928 (s), 913 (s), 738 (s). – UV (*n*-Hexan): keine Absorption. – MS, *m/z* (%): 165 (1) [$\text{M}^+ - 1$], 151 (11), 123 (6), 83 (100), 69 (51), 65 (5), 43 (86).

4,5-Dimethyl-4-octen-2,6-diin (4E und 4Z): Unter N_2 wird eine Lösung von 5.0 g (30 mmol) **VI** (Diastereomergemisch) in 800 ml wasserfreiem Ether auf -95°C gekühlt. Im N_2 -Gegenstrom gibt man nun 22.6 g Kupfer(I)-bromid zu, wobei sich eine leicht grünliche Suspension bildet. Nach etwa 15min. Rühren bei -95°C setzt man Phosphortribromid (2.6 ml, 0.90 g, 0.0033 mol) hinzu und rührt etwa 30 min, wobei die Temp. auf -70°C steigen darf. Anschließend wird solange bei 0°C gerührt, bis sich eine hellgelbe klare Lösung gebildet hat, aus der sich ein weißer Feststoff abgeschieden hat. Nach Zufügen von Zinkstaub (11.0 g) läßt man 12 h bei Raumtemp. reagieren. Die Reaktion wird durch Zugabe von Wasser (500 ml) abgebrochen, die wäßrige Phase zweimal ausgeethert, die organische Phase getrocknet (Na_2SO_4) und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Der schwarze Rückstand wird mit wenig Ether versetzt und im Ölpumpenvakuum (0.02 Torr, Ölbadtemp. bis 70°C) von höhersiedenden Substanzen getrennt. Es ergeben sich 9 ml einer 24proz. Lösung (ca. 1.94 g, 0.015 mol, 50% bez. auf eingesetztes Diol) von **9**, welche einer gaschromatographischen Trennung (OV17, 2 m, Säulentemp. 110°C , Injektortemp. 160°C , Detektortemp. 170°C , Retentionszeit **4E** 23, **4Z** 31 min) unterworfen und längere Zeit im Tiefkühlschrank aufbewahrt werden konnte. Die reinen Isomere wurden sofort nach der gaschromatographischen Trennung in den nachfolgenden Untersuchungen umgesetzt.

trans-4,5-Dimethyl-4-octen-2,6-diin (4E): $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz): $\delta = 1.96$ (s, 6H), 2.01 (s, 6H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz): $\delta = 4.67$ (CH_3), 21.48 (CH_3), 80.16 (quart. C), 94.09 (quart. C), 123.44 (quart. C). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2988$ cm^{-1} (vs), 2951 (vs), 2914 (vs), 2850 (vs), 2221 (m), 1440 (s), 1367 (s), 1326 (s), 1248 (s), 1095 (s), 1027 (m), 1009 (m), 733 (m), 537 (s). – UV (*n*-Hexan): λ ($\lg \epsilon$) = 252 nm (4.104), 260 (4.196), 272 (4.112). – MS, *m/z* (%): 132 (100), 117 (20), 115 (54), 91 (48), 77 (18), 65 (20), 43 (22).

cis-4,5-Dimethyl-4-octen-2,6-diin (4Z): $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz): $\delta = 1.82$ (s, 6H); 2.02 (s, 6H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz): $\delta = 4.71$

(CH_3), 19.20 (CH_3), 81.79 (quart. C), 88.63 (quart. C), 122.86 (quart. C). – IR (Film, NaCl): $\tilde{\nu} = 2991$ cm^{-1} (s), 2917 (s), 2216 (m), 1440 (m), 1376 (m), 1230 (w), 1218 (w), 1100 (m). – UV (*n*-Hexan): λ ($\lg \epsilon$) = 254 nm (3.822), 262 (3.898), 274 (3.796). – MS, *m/z* (%): 132 (100), 117 (37), 115 (63), 91 (55), 77 (21), 65 (35), 43 (68).

3,4-Diisopropyl-3-hexen-1,5-diin (5E und 5Z) und 3-Isopropyl-7-methyl-3-octen-1,5-diin (10E und 10Z): Versuchsdurchführung analog **5**. Die Reaktionsmischung wurde vor dem Erhitzen unter Rückfluß 8 h bei Raumtemp. gerührt. Ausgehend von 5.0 g (29.8 mmol) Isopropyl-[(trimethylsilyl)ethynyl]-keton (**1b**) betrug die Ausb. nach Entschütten mit Kaliumcarbonat ca. 665 mg (4.2 mmol, 14% bez. auf eingesetztes Keton), Verhältnis *cis:trans* (**5Z:5E**) = 1:24 (GC-Analyse). Die Trennung der Isomeren erfolgte gaschromatographisch (SE 30, 5 m, 20%, Säulentemp. 125°C , Injektortemp. 175°C , Detektortemp. 170°C , Retentionszeit **5E** 38, **5Z** 48 min). Nach Umsetzung des Rückstandes mit TBAF und anschließender Ölpumpendestillation ergaben sich ca. 112 mg (0.697 mmol, 2.3% bez. auf eingesetztes **1b**), Verhältnis **10Z:10E** = 15:27 (GC-Analyse). Die Trennung der Isomeren erfolgte gaschromatographisch (XF 1150, 2 m, 20%, Säulentemp. 110°C , Injektortemp. 170°C , Detektortemp. 140°C , Retentionszeit **10E** 7.5, **10Z** 13 min).

5E: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): $\delta = 1.06$ (d, 6H), 3.15 (sept, 1H), 3.43 (s, 1H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz): $\delta = 21.07$ (CH_3), 32.31 (CH), 79.98 (quart. C), 87.59 (CH), 134.95 (quart. C). – IR (Film, NaCl): $\tilde{\nu} = 3308$ cm^{-1} (vs), 2967 (vs), 2932 (s), 2873 (s), 2097 (w), 1468 (s), 1456 (s), 1382 (m), 1363 (m), 1016 (s), 911 (m), 737 (s), 638 (vc), 611 (vs). – UV (*n*-Hexan): λ ($\lg \epsilon$) = 250 nm (4.14), 258 (4.23), 268 (4.13). – MS, *m/z* (%): 160 (100), 145 (57), 130 (61), 117 (81), 105 (56), 91 (71), 77 (49), 73 (50), 65 (28), 51 (39), 39 (63). – HRMS: ber. 160.125201, gef. 160.12580.

5Z: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): $\delta = 1.09$ (d, 6H), 2.88 (sept, 1H), 3.22 (s, 1H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz): $\delta = 21.54$ (CH_3), 28.89 (CH), 82.00 (quart. C), 82.57 (CH), 134.73 (quart. C). – GC-MS, *m/z* (%): 160 (96), 145 (21), 129 (58), 117 (99.5), 115 (100), 105 (40), 91 (82), 77 (46), 65 (20), 53 (23). – Wegen der geringen Menge wurde auf eine weitere Charakterisierung verzichtet.

anti-3-Isopropyl-7-methyl-3-octen-1,5-diin (10E): $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): $\delta = 1.02$ (d, 6H, $J = 6.89$ Hz), 1.15 (d, 6H, 6.89 Hz), 2.73 (dsept, 1H, 6.89 und 2.08 Hz), 3.074 (m, 2H), 5.78 (d, 1H, 2.08 Hz). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz): $\delta = 20.91$ (CH_3), 21.60 (CH), 22.95 (CH_3), 31.04 (CH), 76.20 (quart. C), 81.15 (CH), 82.49 (quart. C), 105.56 (quart. C), 115.82 (CH), 139.81 (quart. C). – IR (Film, NaCl): $\tilde{\nu} = 3312$ cm^{-1} (s), 2968 (vs), 2932 (s), 2873 (s), 2194 (w), 2215 (w), 2091 (w), 1583 (vw), 1467 (m), 1450 (m), 1383 (w), 1363 (w), 1318 (s), 857 (m). – UV (*n*-Hexan): λ ($\lg \epsilon$) = 252 nm (4.18), 260 (4.28), 264 (4.26), 272 (4.23), 274 (4.20), 290 (2.84). – MS, *m/z* (%): 160 [M^+] (100), 145 (65), 130 (60), 117 (70), 115 (70), 105 (56), 91 (69), 77 (46), 65 (26), 51 (37), 41 (55), 39 (59). – HRMS: ber. 160.125201, gef. 160.126300.

syn-3-Isopropyl-7-methyl-3-octen-1,5-diin (10Z): $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz): $\delta = 1.09$ (d, 6H, $J = 6.89$ Hz), 1.20 (d, 6H, 6.89 Hz), 2.44 (dsept, 1H, 6.89 und 0.80 Hz), 2.74 (dsept, 1H, 6.89 und 1.96 Hz), 3.31 (s, 1H), 5.74 (m, 1H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz): $\delta = 21.48$ (CH), 21.54 (CH_3), 23.02 (CH_3), 35.06 (CH), 77.57 (quart. C), 81.25 (quart. C), 84.24 (CH), 101.79 (quart. C), 114.90 (CH), 139.45 (quart. C). – IR (Film, NaCl): $\tilde{\nu} = 3313$ cm^{-1} (s), 3290 (s), 2968 (s), 2935 (s), 2905 (s), 2873 (s), 2213 (w), 2093 (w), 1715 (w), 1686 (w), 1466 (m), 1384 (m), 1364 (m), 1319 (m), 868 (m), 842 (s). – UV (*n*-Hexan): λ ($\lg \epsilon$) = 254 nm (3.44), 260 (3.53), 262 (3.52), 274 (3.46), 276 (3.42), 292 (2.25). – MS, *m/z* (%): 160 [M^+] (100),

145 (42), 130 (56), 117 (57), 115 (57), 105 (54), 91 (58), 77 (39), 65 (22), 51 (31), 39 (47). – HRMS: ber. 160.125201, gef. 160.12610.

2,9-Dimethyl-5-decen-3,7-diin (6E und 6Z): Versuchsdurchführung analog der Darstellung von **3**. Ausgehend von 2.74 ml (6.154 g, 33.1 mmol) Dibromethylen betrug die Ausb. ca. 2.25 g (14.1 mmol, 43% bez. auf eingesetztes Dibromethylen), Verhältnis **6Z:6E** = 1:2 (GC-Analyse). Die Trennung der Isomeren erfolgte gaschromatographisch (SE 30, 2 m, 20%, Säulentemp. 122°C, Injektortemp. 170°C, Detektortemp. 160°C, Retentionszeit **6Z** 33, **6E** 53 min).

6E: ¹H-NMR (400 MHz): δ = 1.17 (d, 6), 2.67 (sept, 1H), 5.86 (s, 1H). – ¹³C-NMR (101 MHz): δ = 21.33 (CH), 22.86 (CH₃), 78.36 (quart. C), 100.14 (quart. C), 120.18 (CH). – IR (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ = 3032 cm⁻¹ (m), 2971 (s), 2935 (s), 2873 (m), 2221 (m), 2193 (m), 1758 (w), 1466 (m), 1449 (m), 1383 (m), 1364 (m), 1321 (s), 939 (s). – UV (*n*-Hexan): λ (lg ε) = 276 nm (0.455), 266 (0.451), 262 (0.467), 254 (0.328). – MS, *m/z* (%): 160 (100) [M⁺], 145 (46), 130 (61), 115 (60), 105 (57), 91 (61), 77 (41), 65 (23), 51 (32), 41 (39), 39 (47). – HRMS: ber. 160.125201, gef. 160.126300.

6Z: ¹H-NMR (400 MHz): δ = 1.22 (d, 6H), 2.75 (sept, 1H), 5.72 (s, 1H). – ¹³C-NMR (101 MHz): δ = 21.53 (CH₃), 23.02 (CH), 77.48 (quart. C), 103.30 (quart. C), 119.05 (CH). – IR (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ = 3044 cm⁻¹ (w), 3027 (w), 2971 (s), 2934 (m), 2872 (m), 2231 (w), 2210 (w), 2191 (w), 1677 (w), 1577 (w), 1465 (m), 1397 (w), 1383 (w), 1363 (w), 1318 (s), 745 (m). – UV (*n*-Hexan): λ (lg ε) = 276 nm (0.2699), 268 (0.213), 262 (0.273), 254 (0.115), 242 (-0.195), 214 (0.519), 210 (0.509), 206 (0.486), 196 (0.344). – MS, *m/z* (%): 160 (100) [M⁺], 145 (46), 130 (62), 115 (67), 105 (61), 91 (71), 77 (45), 65 (27), 51 (38), 39 (57). – HRMS: ber. 160.125101, gef. 160.126500.

3,4-Di-tert-butyl-3-hexen-1,5-diin (7E), 3-tert-Butyl-7,7-dimethyl-3-octen-1,5-diin (9Z und 9E): Zu 100 ml wasserfreiem THF wird unter N₂ und Eiskühlung TiCl₄ (10.3 ml, 17.73 g, 0.094 mol) gegeben, gefolgt von Zink-Staub (11.3 g) und 5.2 ml trockenem Pyridin. Anschließend wird eine Lösung von tert-Butyl-[(trimethylsilyl)ethinyl]-keton (**Ic**) (13.4 g, 0.074 mol) in THF (10 ml) zugetropft. Das Eisbad wird durch ein Ölbad ersetzt und die schwarze Reaktionsmischung 10 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird mit 155 ml 10proz. Kaliumcarbonatlösung unter Eiskühlung hydrolysiert, der entstehende Feststoff abgesaugt und mit ca. 500 ml Pentan gewaschen. Die organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet, und die Lösungsmittel werden im Rotationsverdampfer entfernt. Das sich ergebende rote Öl (ca. 10.4 g), welches beim Stehenlassen auszukristallisieren beginnt, wird in 60 ml wasserfreiem Methanol gelöst, die Lösung mit 2.4 g Kaliumcarbonat versetzt und bei Raumtemp. 10 h gerührt. Nach Verdünnen mit 100 ml Wasser wird mit Pentan extrahiert, die organische Phase getrocknet (Na₂SO₄) und ein Teil des Pentans im Rotationsverdampfer entfernt. Überkondensation im Ölpumpenvakuum (0.02 Torr, Ölbadtemp. bis 75°C) liefert 4 ml einer 15proz. Lösung von **7** in Pentan (ca. 1.2 g, 7.8 mmol, 15% bez. auf eingesetztes Keton), welche längere Zeit bei -23°C aufbewahrt werden kann. Die Isolierung von **7** erfolgte gaschromatographisch (SE 30, 3 m, 20%, Säulentemp. 130°C, Injektortemp. 170°C, Detektortemp. 180°C, Retentionszeit 13 min); das Produkt wurde anschließend sofort umgesetzt. – Der Rückstand der Ölpumpendestillation wird in 20 ml wasserfreiem THF gelöst, die Lösung mit 7 g TBAF versetzt und 8 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Hydrolyse mit 50 ml Wasser und Extraktion mit Pentan (50 ml) wird mit Na₂SO₄ getrocknet und ein Großteil des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer entfernt. Anschließend Überkondensation unter analogen Bedingungen wie bei **7** liefert 12.6 ml einer 20proz. Lösung von **9Z** und **9E** in Pentan (ca.

2.6 g, 0.013 mol, 25% bez. auf eingesetztes Keton **Ic**), welche ebenfalls längere Zeit im Tiefkühlschrank bei -23°C haltbar ist. Die Trennung der Isomeren erfolgte gaschromatographisch (Fraktionitrit/5 m/20%/Säulentemp. 120°C, Injektortemp. 160°C, Detektortemp. 150°C, Retentionszeit (**9E**): 20, (**9Z**): 28 min).

trans-3,4-Di-tert-butyl-3-hexen-1,5-diin (7E): ¹H-NMR (400 MHz): δ = 1.35 (s, 18H), 3.79 (s, 2H). – ¹³C-NMR (100 MHz): δ = 29.83 (CH₃), 35.60 (quart. C), 83.64 (quart. C), 93.78 (CH), 138.87 (quart. C). – MS, *m/z* (%): 188 (23) [M⁺], 173 (12), 158 (17), 143 (23), 131 (53), 115 (32), 94 (33), 91 (26), 77 (20), 65 (9), 57 (100). – IR (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ = 3309 cm⁻¹ (s), 2968 (s), 2956 (s), 2935 (s), 2908 (s), 2872 (s), 2084 (w), 1708 (w), 1480 (s), 1463 (s), 1295 (m), 1365 (s), 1226 (s). – UV (*n*-Hexan): λ (lg ε) = 240 nm (3.466), 256 (3.677), 264 (3.762), 270 (3.795), 274 (3.791), 282 (3.672). – HRMS: ber. 188.15600, gef. 188.156.

syn-3-tert-Butyl-7,7-dimethyl-3-octen-1,5-diin (9Z): ¹H-NMR (400 MHz): δ = 1.13 (s, 9H), 1.26 (s, 9H), 3.34 (s, 1H), 5.77 (s, 1H). – NOE-Experiment: *t*Bu (δ = 1.13) und vinylicsches H (δ = 5.77) stehen *syn* zueinander. – ¹³C-NMR (101 MHz): δ = 28.32 (quart. C), 28.98 (CH₃), 31.02 (CH₃), 36.03 (quart. C), 77.32 (quart. C), 81.68 (quart. C), 84.53 (CH), 104.80 (quart. C), 113.93 (CH), 142.63 (quart. C). – COLOC (400 MHz) = ¹H-Kanal/¹³C-Kanal: 1.13/142.63, 1.26/104.78, 3.33/84.50, 5.77/81.68. – IR (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ = 3315 cm⁻¹ (s), 3287 (s), 3046 (w), 2929 (s), 2932 (s), 2906 (s), 2870 (s), 2817 (s), 2807 (s), 2214 (m), 2096 (w), 1687 (w), 1477 (s), 1459 (s), 1363 (s), 1269 (s), 1254 (s), 1203 (m), 852 (s), 846 (s), 630 (s), 608 (s). – MS, *m/z* (%): 188 (81), 173 (83), 158 (64), 143 (100), 131 (69), 91 (53), 77 (34), 65 (14), 57 (41). – UV (*n*-Hexan): λ (lg ε) = 254 nm (4.133), 260 (4.228), 268 (4.127), 272 (4.148), 274 (4.159). – HRMS: ber. 188.15600, gef. 188.156.

anti-3-tert-Butyl-7,7-dimethyl-3-octen-1,5-diin (9E): ¹H-NMR (400 MHz): δ = 1.24 (s, 9H), 1.29 (s, 9H), 3.04 (s, 1H), 5.95 (s, 1H). – NOE Experiment: Vinylicsches H (δ = 5.95) und acetylenisches H (δ = 3.04) stehen *syn* zueinander. – ¹³C-NMR (101 MHz): δ = 28.51 (quart. C), 29.50 (CH₃), 30.50 (CH₃), 35.72 (quart. C), 77.30 (quart. C), 79.83 (CH), 85.20 (quart. C), 109.83 (quart. C), 116.77 (CH), 141.33 (quart. C). – COLOC (400 MHz) = ¹H-Kanal/¹³C-Kanal: 1.25/109.84, 131/141.33, 5.96/85.18. – IR (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ = 3313 cm⁻¹ (m), 2969 (s), 2932 (m), 2905 (m), 2889 (m), 2220 (w), 2085 (w), 1710 (w), 1478 (m), 1460 (m), 1396 (m), 1363 (m), 1270 (m), 1248 (m), 1217 (w), 1203 (w), 854 (m), 842 (m). – UV (*n*-Hexan): λ (lg ε) = 264 nm (4.24), 270 (4.211), 276 (4.109), 290 (2.828). – MS, *m/z* (%): 188 (66), 173 (55), 158 (36), 143 (48), 131 (41), 115 (44), 105 (31), 91 (52), 77 (43), 73 (24), 65 (22), 57 (78), 53 (29), 41 (100). – HRMS: ber. 188.1565, gef. 188.1571.

2,2,9,9-Tetramethyl-5-decen-3,7-diin (8E und 8Z): Versuchsdurchführung analog der Darstellung von **3**. Ausb. ca. 0.767 g [4.08 mmol, 69% bez. auf eingesetztes 1,2-Dibromethylen; Verhältnis **8Z:8E** = 1:0.6 (GC-Analyse)]. Die Trennung der Isomeren erfolgte über eine 5-m-SE 30-Säule (20%), Säulentemp.: 145°C, Injektortemp. 180°C, Detektortemp.: 160°C, Retentionszeit **8Z** 8.0, **8E** 13 min.

cis-2,2,9,9-Tetramethyl-5-decen-3,7-diin (8Z): ¹H-NMR (400 MHz): δ = 1.27 (s, 18H), 5.70 (s, 2H). – ¹³C-NMR (101 MHz): δ = 28.32 (quart. C), 31.04 (CH₃), 76.84 (quart. C), 105.81 (quart. C), 118.96 (quart. C). – IR (Film, NaCl): $\tilde{\nu}$ = 3029 cm⁻¹ (w), 2970 (s), 2952 (s), 2930 (s), 2902 (s), 2867 (s), 2211 (m), 1676 (w), 1477 (m), 1457 (m), 1395 (m), 1362 (m), 1267 (s), 1203 (s), 744 (s). – UV (*n*-Hexan): λ (lg ε) = 256 nm (4.14), 262 (4.27), 266 (4.24), 276 (4.28), 278 (4.23). – GC-MS, *m/z* (%): 188 [M⁺] (100), 173 (58), 158 (37), 143 (79), 131 (62), 115 (41), 105 (30), 91 (64), 77 (43), 65 (20), 57 (30). – HRMS: ber. 188.156501, gef. 188.156500.

trans-2,2,9,9-Tetramethyl-5-decen-3,7-diin (**8E**): ¹H-NMR (400 MHz): δ = 1.21 (s, 18H), 5.84 (s, 2H). – ¹³C-NMR (101 MHz): δ = 28.12 (quart. C), 30.90 (CH₃), 77.70 (quart. C), 102.73 (quart. C), 120.08 (quart. C). – IR (KBr): ν̄ = 3028 cm⁻¹ (m), 2970 (s), 2927 (s), 2899 (s), 2866 (s), 2226 (s), 2180 (w), 1757 (m), 1459 (s), 1363 (s), 1293 (s), 1280 (s), 1252 (s), 1202 (s), 937 (s), 457 (s). – UV (*n*-Hexan): λ (lg ε) = 256 nm (4.33), 262 (4.45), 264 (4.44), 268 (4.43), 276 (4.44). – GC-MS, *m/z* (%): 188 [M⁺] (100), 173 (56), 158 (31), 143 (67), 131 (46), 115 (30), 105 (21), 91 (45), 77 (30), 65 (14), 57 (17). – HRMS: ber. 188.156501, gef. 188.156500.

5-Methyl-3-hexen-1-in (**13E** und **13Z**): Das Tosylat von 2-Methyl-5-hexin-3-ol (**VIIa**) (14.5 g, 0.0545 mol) wurde in 150 ml wasserfreiem Ether gelöst, 4.4 g Natriumamid wurden zugesetzt, und die Lösung wurde unter N₂ auf 0°C gekühlt. Bei Zugabe von 5 ml wasserfreiem DMSO begann sofort eine Ammoniak-Entwicklung. Nachdem die Gasentwicklung nachgelassen hatte, wurde das Eisbad durch ein Ölbad ersetzt und die Mischung 5 h auf 45°C erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte durch Hydrolysieren mit 500 ml Eis/Wasser und Extraktion der wäßrigen Phase mit insgesamt 300 ml Ether. Nach Waschen der organischen Phase (2mal mit 10proz. HCl, 2mal mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung) wurde mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel über eine 40-cm-Vigreuxkolonne abdestilliert. Der Rückstand enthielt noch 40% Ether (5.4 ml, ca. 3.2 g, 0.034 mol, 63% Ausb. bez. auf eingesetztes Tosylat) und wurde so in die nachfolgende GC-Trennung (SE 30, 5 m, 20%, Säulentemp. 70°C, Injektortemp. und Detektortemp. 150°C, Retentionszeit **13Z** 22.5, **13E** 28 min) eingesetzt. Die abgetrennten Isomere wurden sofort in den nachfolgenden Untersuchungen eingesetzt. Die spektroskopischen Daten entsprechen den Angaben in Literatur^[7].

5,5-Dimethyl-3-hexen-1-in (**14E** und **14Z**): Versuchsdurchführung analog der Darstellung von **13**. Ausgehend von 15.5 g (56 mmol) des Tosylats von 2,2-Dimethyl-5-hexin-3-ol (**VIIb**) wurde eine 97proz. Isomerenmischung [ca. 4.3 g, 0.04 mol, 71% bez. auf eingesetztes Tosylat, Verhältnis **14Z**:**14E** = 1:0.43 (GC-Analyse)] erhalten. Die Trennung der Isomere erfolgte durch präp. Gaschromatographie (XF1150, 2 m, 20%, Säulentemp. 60°C, Injektortemp. 150°C, Detektortemp. 150°C, Retentionszeit **14Z** 8, **14E** 13 min).

cis-5,5-Dimethyl-3-hexen-1-in (**14Z**): ¹H-NMR (400 MHz): δ = 1.20 (s, 9H), 3.12 (dd, 1H), 5.36 (dd, 1H), 5.86 (dd, 1H). – ¹³C-NMR (101 MHz): δ = 29.74 (CH₃), 34.48 (quart. C), 81.25 (quart. C), 83.04 (CH), 105.36 (CH), 154.94 (CH). – IR (Film, NaCl): ν̄ = 3312 cm⁻¹ (s), 3015 (m), 2961 (s), 2936 (s), 2906 (s), 2869 (s), 2097 (w), 1478 (m), 1462 (m), 1405 (m), 1382 (m), 1364 (m), 1227 (m), 1201 (m), 737 (m), 681 (m), 628 (s), 613 (s). – UV (*n*-Hexan): λ (lg ε) = 220 nm (4.00), 224 (4.04), 230 (3.96), 234 (3.90). – MS, *m/z* (%): 108 (46) [M⁺], 93 (94), 91 (83), 77 (100), 65 (22), 51 (23).

trans-5,5-Dimethyl-3-hexen-1-in (**14E**): ¹H-NMR (400 MHz): δ = 1.02 (s, 9H), 2.77 (d, 1H), 5.37 (dd, 1H), 6.27 (md, 1H). – ¹³C-NMR (101 MHz): δ = 28.87 (CH₃), 34.03 (quart. C), 75.89 (CH), 82.87 (quart. C), 104.01 (CH), 157.02 (CH). – IR (Film, NaCl): ν̄ = 3315 cm⁻¹ (s), 3301 (s), 3037 (w), 2998 (w), 2964 (s), 2906 (m), 2868 (m), 2106 (w), 1625 (w), 1477 (m), 1466 (m), 1365 (m), 965 (s), 945 (w). – UV (*n*-Hexan): λ (lg ε) = 216 nm (4.04), 224 (4.11), 232 (3.98). – MS, *m/z* (%): 108 [M⁺] (66), 93 (100), 91 (78), 77 (93), 65 (17), 51 (13).

Thermolyse von *trans*-3,4-Dimethyl-3-hexen-1,5-diin (**2E**): Die Thermolyseapparatur bestand aus einem 56 cm langen Ofen mit Quarzrohr (Durchmesser ca. 1 cm), gefüllt mit Quarzstücken. Die Thermolyse wurde bei 630°C und 0.01 Torr durchgeführt, die Ausb. an Rohlösung betrug jeweils ca. 15%. Die sich ergebende Produktmischung wurde einer GC-Trennung (5m, SE 30, 20%,

Säulentemp. 110°C, Injektortemp. 135°C, Detektortemp. 125°C) unterworfen. Es konnten folgende Produkte nachgewiesen werden:

1-Ethynyl-2-methyl-3-methylen-1-cyclobuten (**15a**): ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]Benzol): δ = 1.58 (m, 3H), 2.88 (m, 2H), 3.13 (s, 0.5H, acetylenisches H-Atom teilweiser C–H-Austausch), 4.44 (s, 1H), 4.61 (s, 1H). – ¹³C-NMR (101 MHz, [D₆]Benzol): δ = 11.07 (CH₂), 38.84 (CH₃), 78.36 (quart. C), 87.13 (CH), 99.63 (CH₂), 125.70 (quart. C), 147.08 (quart. C), 152.42 (quart. C). – IR (Film, NaCl, Lösung in [D₆]Benzol): ν̄ = 3303 cm⁻¹ (s), 3080 (w), 2953 (m), 2922 (m), 2088 (w), 1672 (m), 1431 (m), 1372 (m). – MS (GC-MS), *m/z* (%): 104 [M⁺] (100), 103 (99.7), 78 (81), 63 (46), 51 (47), 39 (34). Aufgrund der geringen Substanzmenge konnten keine weiteren Charakterisierungen vorgenommen werden.

cis- und *trans*-4-octen-2,6-diin (**3E**, **3Z**): Die spektroskopischen Daten entsprechen den bei der Darstellung von **3E**, **3Z** gemachten Angaben.

Thermolyse von 3-tert-Butyl-7,7-dimethyl-3-octen-1,5-diin (**9E**): Die Thermolyseapparatur bestand aus einem 56 cm langen Ofen mit Quarzrohr (Durchmesser ca. 1 cm), gefüllt mit Quarzstücken. Die Thermolyse wurde bei 620 bzw. 630°C und 0.01 Torr durchgeführt, das Edukt wurde in Substanz (70 μl) eingesetzt. Die sich ergebende Produktmischung wurde einer GC-Trennung (XF1150, 2 m, 20%, Säulentemp. 120°C, Injektortemp. und Detektortemp. 170°C) unterworfen. Es konnte folgendes Produkt nachgewiesen werden:

4-tert-Butyl-1-isopropenyl-2-methylbenzol (**18**): ¹H-NMR (400 MHz): δ = 1.30 (s, 9H), 2.03 (dd, 3H), 2.30 (s, 3H), 4.83 (m, 1H), 5.16 (m, 1H), 7.03–7.17 (m, 3H). – ¹³C-NMR (101 MHz): δ = 24.65 (CH₃), 25.59 (CH₃), 31.61 (CH₃), 34.54 (quart. C), 11.82 (quart. C), 114.83 (CH₂), 122.65 (CH), 127.31 (CH), 127.79 (CH), 134.15 (quart. C), 145.95 (quart. C), 149.77 (quart. C). – IR (Film, NaCl): ν̄ = 2964 cm⁻¹ (s), 2906 (s), 1751 (m), 1737 (m), 1261 (s), 1097 (s), 1023 (s), 865 (m), 797 (s). – UV (*n*-Hexan): λ (lg ε) = 196 nm (3.73), 222 (3.02), 266 (1.03). – MS, *m/z* (%): 188 [M⁺] (48.9), 173 (100), 145 (20.9), 131 (20.1), 115 (16.6), 105 (20.5), 91 (12.95), 77 (7.2), 65 (5.0).

Thermolyse von 1,3-Hexadien-5-in (**11**): Die Thermolyseapparatur bestand aus dem oben beschriebenen Ofen. Die Thermolyse wurde bei 650°C und 0.01 Torr durchgeführt, das Edukt wurde in Substanz (*cis-trans*-Gemisch, 100 μl) eingesetzt. Die sich ergebende Produktmischung wurde einer GC-Trennung (SE 30, 5 m, 20%, Säulentemp. 60°C, Injektortemp. 140°C, Detektortemp. 165°C) unterworfen. Es konnte neben Benzol Fulven (**22**): nachgewiesen werden: ¹H-NMR (400 MHz): δ = 5.80 (br. s, 2H), 6.25 (m, 2H), 6.55 (m, 2H). – Die Daten entsprechen der Literatur^[56].

[1] [1a] W. R. Roth, F. Bauer, A. Beitat, T. Ebbrecht, M. Wüstefeld, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1453–1460. – [1b] W. v. E. Doering, W. R. Roth, F. Bauer, M. Boenke, R. Breuckmann, J. Ruhkamp, O. Wortmann, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1461–1470.

[2] W. H. Okamura, F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5991–5992.

[3] T. P. Lockhart, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4091–4096.

[4] H. J. Byrne, W. Blau, R. Giesa, R. C. Schulz, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *167*, 484–489.

[5] [5a] F. Sondheimer, D. A. Ben-Efraim, Y. Gaoni, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1682–1685. – [5b] H. Hopf, H. Musso, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 704–704; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 680.

[6] J. L. Allan, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3314–3316; J. E. Baldwin, V. P. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8223–8228.

- [7] J. E. Baldwin, V. P. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8223–8228.
- [8] F. Bohlmann, *Chem. Ber.* **1953**, *86*, 657–667; G. D. Melnikov, Yn. I. Porfiréva, *Zh. Org. Khim.* **1972**, *8*, 1344–1349.
- [9] D. Lenoir, *Synthesis* **1977**, 553–554.
- [10] A. Carpita, R. Rossi, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4351–4354.
- [11] A. Yasuda, S. Tanaka, H. Yamamoto, H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 1752–1762.
- [12] R. R. Jones, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 660–661.
- [13] W. v. E. Doering, W. R. Roth, F. Bauer, R. Breuckmann, T. Ebbrecht, M. Herbold, R. Schmidt, H.-W. Lennartz, D. Lenoir, R. Boese, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1263–1275.
- [14] W. Grimme, L. Schumachers, W. R. Roth, R. Breuckmann, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3197–3208.
- [15] S. N. Demming, S. L. Morgan, *Anal. Chem.* **1973**, *45*, 278A–282A.
- [16] D. W. Marquardt, *J. Soc. Ind. Appl. Math.* **1963**, *11*, 431–441.
- [17] J. A. Nelder, R. Mead, *Compt. J.* **1965**, *7*, 308–313.
- [18] M. Christl, M. Braun, G. Müller, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 471–473; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 473.
- [19] R. Janošcheck, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 473–475; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 476.
- [20] J. E. Kent, A. J. Jones, *Austr. J. Chem.* **1970**, *23*, 1059–1062.
- [21] D. J. Pasto, W. Kong, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4028–4033.
- [22] W. R. Roth, O. Adamczak, R. Breuckmann, H.-W. Lennartz, R. Boese, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2499–2521.
- [23] Wir danken Herrn Dr. O. Adamczak für die Parametrisierung der Alkin-Bindungen.
- [24] W. R. Roth, W.-H. Lennartz, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 1806–1817.
- [25] J. B. Pedley, R. D. Naylor, S. P. Kirby, *Thermochemical Data of Organic Compounds*, Chapman and Hall, London, **1986**.
- [26] L. T. Scott, M. J. Cooney, D. W. Rogers, K. Dejeroongruang, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7244–7245.
- [27] H. A. Skinner, A. Snelson, *Trans. Faraday Soc.* **1959**, *55*, 404–407.
- [28] J. L. Magee, W. Shand, Jr., E. Eyring, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 677–688.
- [29] V. Staemmler, *Theor. Chim. Acta* **1977**, *45*, 89–94.
- [30] W. R. Roth, H.-D. Exner, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1158–1162.
- [31] M. E. Squillacote, R. S. Sherdan, O. L. Chapman, F. A. Anet, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3657–3659.
- [32] W. v. E. Doering, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1981**, *78*, 5279–5283.
- [33] D. Gutman, J. J. Russel, J. A. Seetula, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1347–1353.
- [34] R. Walsh, *Trans. Faraday Soc.* **1971**, *67*, 2085–2095.
- [35] M. M. Martin, E. B. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3777–3782.
- [36] J. Collins, F. P. Lossing, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5848–5853.
- [37] D. K. Sharma, J. L. Franklin, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6562–6566.
- [38] S. W. Benson, *J. Chem. Ed.* **1965**, *42*, 502–518; J. A. Kerr, *Chem. Rev.* **1966**, *66*, 465–500.
- [39] W. Tsang, *Int. J. Chem. Kinet.* **1970**, *2*, 23–36.
- [40] W. Tsang, *Int. J. Chem. Kinet.* **1978**, *10*, 687–711.
- [41] K. D. King, T. T. Nguyen, *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 1940–1943.
- [42] K. D. King, *Int. J. Chem. Kinet.* **1977**, *9*, 907–915.
- [43] K. D. King, T. T. Nguyen, *Int. J. Chem. Kinet.* **1981**, *13*, 255.
- [44] D. J. Pasto, R. Krasnansky, C. Zercher, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3062–3072, und dort angegebene Literatur.
- [45] W. R. Roth, V. Staemmler, M. Neumann, C. Schmuck, in Vorbereitung.
- [46] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902–3909.
- [47] Wir danken Herrn Dr. W.-H. Lennartz für die Durchführung dieser Messungen.
- [48] G. F. Hennion, T. F. Banigan, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 1202–1204.
- [49] Herrn Prof. Dr. A. Krebs, Hamburg, danken wir für die Überlassung dieser Substanz.
- [50] Frau Dr. E. Kloster-Jensen, Oslo, danken wir für die Überlassung dieser Substanz.
- [51] W. R. Roth, H.-W. Lennartz, W. v. E. Doering, W. Dolbier, Jr., J. C. Schmidhauser, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1883–1889.
- [52] R. B. Turner, D. E. Nettleton, Jr., M. Perelman, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1430–1433.
- [53] M. Karpf, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 853–865.
- [54] L. Brandsma, *Studies in Organic Chemistry 34: Preparative Acetylenic Chemistry*, 2nd ed., Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, **1988**.
- [55] M. H. Durand, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1961**, 2396–2401.
- [56] R. Hollenstein, W. v. Philipsborn, R. Vögeli, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 847–860.

[134/94]