

50. Die Kinetik der thermischen Cyclisierung von 2,6-Dimethyl-1, *cis*-3,5-heptatrien in der Gasphase

von Kurt W. Egger

MONSANTO RESEARCH S.A., Binzstrasse 39, 8045 Zürich

(7. II. 68)

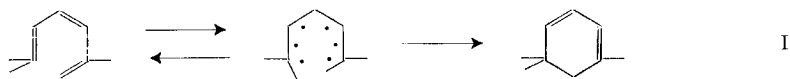
Summary. The kinetics of the thermal cyclization of 2,6-dimethyl-1,*cis*-3,5-heptatriene to 1,5,5-trimethyl-1,3-cyclohexadiene have been measured in the gas phase for temperatures ranging between 150.4 and 231.2°C. The observed reaction rates satisfy first order kinetics for pressures ranging between 2.5 and 25 torr. The reaction is homogeneous, as demonstrated by the insensitivity of the calculated rate constants towards a 13-fold variation in the surface to volume ratio of the reaction vessels used. The least squares regression analysis of the observed rate constants yields (with standard errors) $\log k_{\text{cycl.}} (\text{s}^{-1}) = (10.50 \pm 0.11) - (31.81 \pm 0.24)/\theta$, where θ equals $4.58 \times 10^{-3} T$ (°K).

The *trans* isomer is stable under the reaction conditions used. The intramolecular reaction proceeds via a 6-center cyclic transition state, involving a loss in entropy of ~ 13.8 cal/°-mole (based on the transition state formulation for unimolecular reactions, assuming a transmission coefficient of unity). When compared with estimated and with reported activation parameters for the cyclization of 1,*cis*-3,5-hexatriene, this amounts to an additional loss of ~ 4.5 e. u., and an increase in E_a by ~ 2 kcal/mole. This is attributed to the additional steric repulsions in the transition state, primarily owing to the methyl group in 6-position.

Einleitung. – LEWIS & STEINER [1] berichteten über die Kinetik der Bildung von 1,3-Cyclohexadien aus 1,*cis*-3,5-Hexatrien. Die intramolekulare Reaktion durchläuft einen ringförmigen 6-Zentren-Übergangszustand. Eine allgemein gültige Methode für die Berechnung der Entropieverluste (und damit der ARRHENIUS A -Faktoren) solcher 4- oder 6-Zentren-Reaktionen wurde kürzlich von O'NEAL & BENSON [2] aufgezeigt.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die NO-katalysierte Isomerisierung von 2,6-Dimethyl-1,*cis*-3,6-heptatrien in der Gasphase [3] wurde die Kinetik der thermischen Cyclisierung von 2,6-Dimethyl-1,*cis*-3,5-heptatrien (*cis*-DHT) untersucht.

Ergebnisse. – Mischungen von *cis*- und *trans*-DHT wurden in der Gasphase in einem statischen Reaktionssystem bei Temperaturen zwischen 150,4 und 231,2°C umgesetzt. Nur das *cis*-Isomere reagierte unter Bildung von 1,5,5-Trimethyl-1,3-cyclohexadien (1,5,5-TCHD). Die thermische Beständigkeit des *trans*-DHT wurde durch Zugabe bekannter Mengen von Mesitylen als interner Vergleichssubstanz geprüft. Zudem wurde die Massenbilanz zwischen Ausgangs- und Endprodukten sorgfältig überprüft. Diese Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengefasst.



Aus den Angaben in Spalten 6 und 7 der Tabelle I geht hervor, dass die Menge der C_9H_{14} -Isomeren im Produktgemisch innerhalb der experimentellen Unsicherheiten ($\sim 2\%$) mit der Menge des Ausgangsmaterials übereinstimmt. Eine Ausnahme bildet

Tabelle I. Massenbilanz im Reaktionssystem 2,6-Dimethyl-1,3,5-heptatrien \rightarrow 1,5,5-Trimethyl-1,3-cyclohexadien^{a)}

Temp. °C	Zeit Min.	Umsatz % (<i>cis</i> -DHT) ₀ ^{a)}	(trans-DHT)/(M) ^{b)}		(C ₉ H ₁₄)/(M) ^{c)}	
			Beginn	Ende	Beginn	Ende
231,2	8	64,1	2,83	2,89	3,83	3,75
208,5	42	72,7	1,19	1,23	1,58	1,58
166,0	218	25,0	2,36	2,44	3,17	3,15
150,4	899	31,3	2,36	2,33	3,17	3,00

a) Abkürzungen: DHT für 2,6-Dimethyl-1,3,5-heptatrien; M für Mesitylen; (DHT)₀ für die Ausgangskonzentration an DHT; TCHD für 1,5,5-Trimethyl-1,3-cyclohexadien.

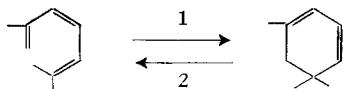
b) Basierend auf gas-chromatographischen Analysen.

c) Das Ausgangsmaterial besteht aus einem Isomerengemisch: 20,0% *cis*-DHT, 77,1% *trans*-DHT. Im Endprodukt ist auch TCHD enthalten.

einzig der langfristige Versuch bei der tiefsten Temperatur von 150,4°, wo ein Materialverlust von 5,7% (bezogen auf das Ausgangsmaterial) gemessen wurde. Diese Ergebnisse werden durch die gemessenen geringfügigen Druckänderungen während des Versuches bekräftigt. Einzig im «gepackten» Reaktionsgefäß mit einer besonders grossen Oberfläche wurden Druckverluste bis zu 10% (bezogen auf den Ausgangsdruck) beobachtet. Dies kann auf eine durch die Glaswandung katalysierte Dimerisierung der Trien-Molekeln zurückgeführt werden. In den Produktgemischen dieser Versuche konnten denn auch die entsprechenden Mengen dimerer Materialien gas-chromatographisch nachgewiesen werden.

Die thermische Stabilität des *trans*-DHT ist aus den Angaben in den Spalten 4 und 5 der Tabelle I ersichtlich. Während sich das *cis*-Isomere thermisch bis zu 73% in Trimethylcyclohexadien umsetzte, änderte sich die Konzentration der *trans*-Verbindung nur unwesentlich. Die gemessenen geringen Zunahmen an *trans*-DHT liegen jedoch ausserhalb der experimentellen Fehlergrenzen, worauf im Abschnitt «Diskussion» noch näher eingetreten wird. Bezogen auf den Gesamtumsatz fallen diese kleinen Änderungen kinetisch nicht ins Gewicht.

Die Cyclisierung von 2,6-Dimethyl-1,*cis*-3,5-heptatrien ist eine einfache, sauber verlaufende Umwandlung, die durch die aufgezeigten Nebenreaktionen nur unwesentlich beeinträchtigt wird. Als alleiniges Produkt der Umsetzung wurde 1,5,5-Trimethyl-1,3-cyclohexadien gas-chromatographisch sowie mit Hilfe von Kernresonanz-, IR.- und UV.-Spektren nachgewiesen.



II

Die Reaktion folgt im untersuchten Druckgebiet von 2,2 bis 18,8 Torr (bezogen auf *cis*-DHT) dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten wurde die Rückreaktion (das Aufbrechen des 1,3-Cyclohexadien-Ringes) vernachlässigt, da das thermodynamische Gleichgewicht ganz auf der Seite des cyclischen Isomeren liegt [4].

Die integrierte Form des Geschwindigkeitsgesetzes lautet demnach:

$$k_1 \text{ (s}^{-1}\text{)} = -\frac{2,303}{t} \log \left\{ \frac{(\textit{cis}\text{-DHT})_t}{(\textit{cis}\text{-DHT})_t + (\text{TCHD})_t} \right\}, \quad \text{A}$$

Tabelle II. Kinetische Daten für die Cyclisierung von 2,6-Dimethyl-1, cis-3,5-heptatriene (DHT) in 1,5,5-Trimethyl-1,3-cyclohexadien (TCHD) in der Gasphase

Temp. °C (Gefäß) ^{a)}	Zeit Min.	Anfangsdruck ^{b)} Δ(P) _{tot} ^{c)} Torr	Produktverteilung ^{d)} in %		Umsatz in % (cis-DHT) ₀ ^{d)} (s ⁻¹)	-log k ₁ (s ⁻¹)	
			(DHT + TCHD)				
			DHT <i>trans</i>	TCHD <i>cis</i>			
150,4	501	34,0	81,5	15,1	18,2	5,18	5,09
	899	40,5 ^{e)}	83,2	11,5	31,3	5,16	5,06
150,7	1125	40,2	83,9	9,33	40,8	5,11	5,02
	331	24,3	80,3	16,7	13,6	5,13	5,08
157,0 G	326	80,9	- 8,7	9,09	24,7	4,84	
	477	120,2	- 24,6	8,21	36,6	4,80	
166,0	60	39,0	79,8	18,5	8,0	4,64	4,64
166,4	97	20,0	80,6	16,6	13,2	4,61	4,56
165,4	138	33,3	82,4	14,2	18,9	4,60	4,47
166,4	170	72,1	82,9	13,3	21,6	4,62	4,49
166,0	218	11,1 ^{e)}	83,5	12,4	25,0	4,65	4,58
165,4	285	24,6	- 0,2	10,8	33,2	4,63	4,52
181,9	60	22,3	81,4	13,7	24,7	4,10	4,03
	72	26,5 ^{f)}	81,3	13,0	30,1	4,10	4,05
205,0 G	229	25,2	87,4	3,82	69,7	4,06	3,98
	10	66,0	81,8	12,9	8,2	3,36	
G	20	93,9	- 0,8	6,00	45,3	3,30	
	30	38,4	- 1,6	6,32	55,3	3,35	
208,5	11	29,9	0,0	13,1	32,2	3,23	3,21
	21	30,0	82,5	8,02	53,2	3,22	3,18
G	32	50,0	81,4	6,90	62,5	3,29	3,27
	42	14,3 ^{e)}	83,9	4,23	72,7	3,29	3,26
231,2	1,25	12,8	79,5	16,9	16,8	2,61	2,61
	3,0	21,5	81,0	12,4	34,5	2,63	2,60
G	4,0	71,7	83,1	9,41	43,2	2,63	2,60
	5,0	13,2 ^{f)}	83,0	8,75	48,5	2,65	2,60
G	5,0	23,4 ^{f)}	+ 0,2	10,22	48,4	2,66	2,65
	8,0	30,5 ^{e)}	0,0	6,67	64,1	2,67	2,65

a) G bedeutet «gepacktes» Reaktionsgefäß.

b) Bezogen auf das Isomergemisch mit 77,1% *trans*- und 20,0% *cis*-DHT.

c) Beobachtete totale Druckänderung.

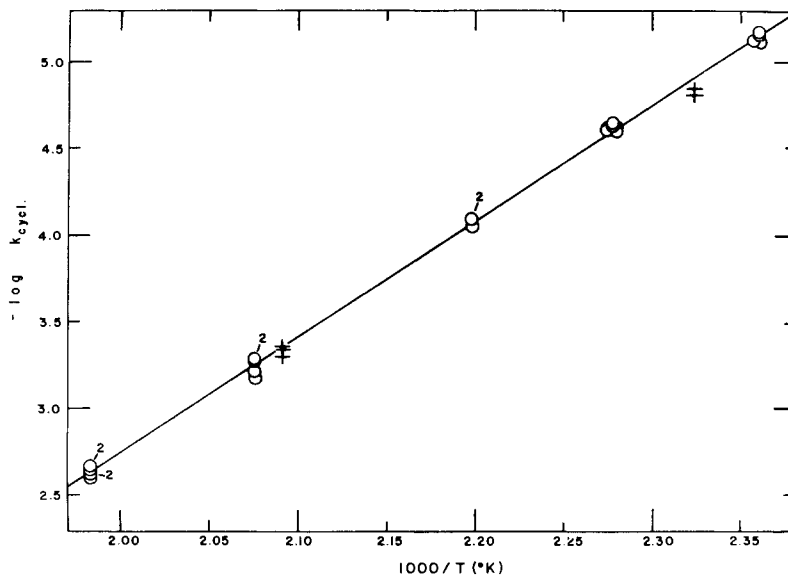
d) Basierend auf gas-chromatographischen Analysen und korrigiert für die geringen Mengen an Verunreinigungen im Ausgangsmaterial. Für Abkürzungen vgl. Tabelle I.

e) Mesitylen wurde als interne Vergleichssubstanz dem Ausgangsmaterial beigelegt.

f) Nur ein Teil des flüssigen Probedgutes wurde in die Gasphase übergeführt. Eine Fraktionierung der *cis-trans*-Isomeren bei der Zugabe des Ausgangsgemisches ist somit zu erwarten.

wobei (*cis*-DHT)_i die Konzentration des 2,6-Dimethyl-1,*cis*-3,5-heptatriens und (TCHD)_i die des 1,5,5-Trimethyl-1,3-cyclohexadiens im Produktgemisch darstellen.

Die Ergebnisse aus 28 kinetischen Versuchen im Temperaturbereich zwischen 150,4 und 231,2° sind in Tabelle II und in untenstehender Figur zusammengefasst. Die Produktverteilung wurde gas-chromatographisch ermittelt.



ARRHENIUS-Beziehung für die Cyclisierung von 2,6-Dimethyl-1,*cis*-3,5-heptatrien in der Gasphase
Versuche im «gepackten» Reaktionsgefäss sind mit + bezeichnet

Folgende ARRHENIUS-Beziehung wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate mit Hilfe einer normalen statistischen Regressionsanalyse ermittelt:

$$\log k_1 (\text{s}^{-1}) = (10,50 \pm 0,11) - (31,81 \pm 0,24)/\Theta, \quad (\text{B})$$

wobei

$$\Theta = 2,303 \times 10^{-3} RT (\text{°K}).$$

Wie aus der Figur hervorgeht, ist die Streuung der experimentellen Werte um die ermittelte Gerade sehr klein. Dies geht auch aus der Grösse des berechneten multiplen Korrelationskoeffizienten von 0,9983 hervor. Dieser Koeffizient beträgt im Idealfalle 1,0000 und ist ein Mass dafür, wie gut die experimentell gemessenen Werte durch die gemittelte Geradengleichung wiedergegeben werden.

Es wurden übereinstimmende Werte für k_1 erhalten, obwohl die Versuche den Bereich von 8 bis 75% Umsatz (bezogen auf *cis*-DHT) umfassten. Die berechneten Geschwindigkeitskonstanten waren unabhängig vom Grössenverhältnis Oberfläche/Volumen der verwendeten Reaktionsgefässe, was auf eine homogen verlaufende Hauptreaktion schliessen lässt.

Diskussion. – Die intramolekular und homogen verlaufende Cyclisierung von 2,6-Dimethyl-1,*cis*-3,5-heptatrien in der Gasphase gehorcht erwartungsgemäss dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Die Tatsache, dass sich nur das *cis*-Isomere

umsetzt, zeigt einmal mehr, dass diese Art intramolekularer Isomerisierungen einen cyclischen Übergangszustand durchlaufen. Die von der Grösse des Umsatzes unabhängigen, übereinstimmenden Werte für k_1 zeigen, dass die Vernachlässigung der Rückreaktion (k_2) bei der Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten (k_1) gerechtfertigt ist. Zum selben Ergebnis kommt man auf Grund der einseitigen Lage des Gleichgewichtes, das aus thermodynamischen Inkrement-Werten berechnet werden kann [4].

In Tabelle III sind die gemessenen Aktivierungsparameter mit den entsprechenden Literaturangaben für 1, *cis*-3,5-Hexatrien [1] [2] verglichen.

Tabelle III. ARRHENIUS-Parameter für die Cyclisierung von konjugierten Trienen

	E_a (kcal)	$\log A$ (s ⁻¹)	ΔS^\ddagger a) cal/°-Mol
2,6-Dimethyl-1, <i>cis</i> -3,5-heptatrien	31,8 ± 0,2	10,5 ± 0,1	- 13,8
1, <i>cis</i> -3,5-Hexatrien (Ref. [1])	29,9 ± 0,5	11,9 ± 0,7	- 7,3
1, <i>cis</i> -3,5-Hexatrien (Ref. [3])		11,5	- 9,2

a) Berechnet für 500°K auf Grund der Beziehung $\log A$ (s⁻¹) = 13,45 + ΔS^\ddagger /2,303 R unter der Annahme eines Transmissionskoeffizienten von 1,0.

Wie aus Tabelle III hervorgeht, weisen die beiden Reaktionen ähnliche Aktivierungsparameter auf. Die beobachteten Unterschiede liegen jedoch eindeutig ausserhalb der experimentellen Fehlergrenzen und sind im Hinblick auf den vorgeschlagenen cyclischen Übergangszustand dieser Reaktionen nicht unerwartet. Der wesentlich grössere Entropieverlust im Falle des 2,6-disubstituierten Heptatriens ist teilweise dadurch zu erklären, dass die Rotation der 6-Methylgruppe, die im 6-Ring des Übergangszustandes nicht direkt beteiligt ist, doch beträchtlich mehr gehindert ist als im Grundzustand. Würde ein Methylrotor vollständig blockiert, wäre ein zusätzlicher Entropieverlust von mindestens ~ 6 cal/°-Mol zu erwarten. Der beobachtete Unterschied von ~ 4,5 cal/°-Mol würde auf eine weitgehende Hinderung der Methylgruppe hinweisen, da der Verlust an Rotationsentropie des den Methylrotor beeinträchtigenden Wasserstoffatoms höchstens ~ 0,5 cal/°-Mol beträgt.

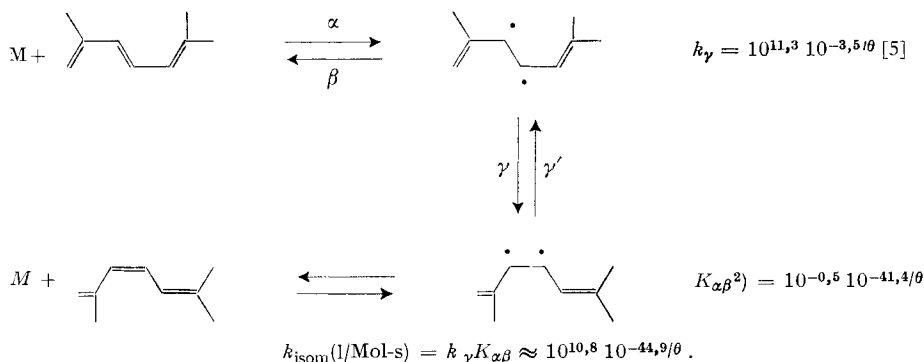
Die gemessene Aktivierungsenergie für 2,6-DHT ist um 1,9 kcal grösser als die des Hexatriens selbst, was ebenfalls durch die wesentlich grössere sterische Wechselwirkung im Übergangszustand erklärt werden kann, da die Reaktionszentren für den Ringschluss, die Kohlenstoffatome 1 und 6, weiter entfernt gehalten werden¹⁾. Es ist jedoch zu beachten, dass diesem Unterschied nicht allzuviel Bedeutung zugemessen werden kann, was aus den nachfolgenden Überlegungen ersichtlich wird.

Wie bereits an Hand der Angaben in Tabellen I und II ausgeführt wurde, nimmt die Konzentration des thermisch stabilen *trans*-Isomeren während des Versuches in geringem Masse zu. Gleichzeitig ist die Massenbilanz im Reaktionssystem innerhalb der experimentellen Unsicherheiten gewährleistet. Dies ist damit zu erklären, dass sich das *cis*-Isomere gleichzeitig mit der Cyclisierung zu einem kleinen Teil in die thermo-

¹⁾ Für 1, *cis*-3,5-Hexatrien wurde eine Distanz von 2,2 Å berechnet [1].

dynamisch stabilere *trans*-Form umwandelt. Diese Umsetzung wurde offensichtlich durch die Glaswandung beschleunigt (wie übrigens auch die Dimerisierungsreaktion), da eine homogene thermische Isomerisierung erst bei wesentlich höheren Temperaturen zu erwarten ist.

Auf Grund der fundierten Annahme [5] eines 1,2-biradikalischen Übergangszustandes kann die homogene Geschwindigkeitskonstante (k_{isom}) für die thermische *cis-trans*-Isomerisierung des DHT wie folgt abgeschätzt werden:



Um den Einfluss der beobachteten heterogenen *cis-trans*-Isomerisierung auf die nach Gleichung A berechneten Geschwindigkeitskonstanten für die Cyclisierungsreaktion (k_1) abzuschätzen, wurden «korrigierte» Werte k'_1 wie folgt berechnet:

$$k'_1 = - \frac{2,303}{t} \log \left\{ \frac{(\text{cis-DMHT})_t}{(\text{cis-DMHT})_0} \right\}, \quad \text{C}$$

wobei $\overline{\text{cis-DHT}} = 1/2 \{ (\text{cis-DHT})_0 + (\text{cis-DHT})_t + (\text{TCHT})_t \}$.

Die erhaltenen Werte für k'_1 sind ebenfalls in Tabelle II aufgeführt.

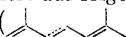
Gemessen am Gesamtumsatz an *cis*-DHT hat diese heterogene *cis-trans*-Isomerisierung keinen wesentlichen Einfluss. Die k'_1 -Werte ergeben folgende ARRHENIUS-Parameter:

$$\log k'_1 (\text{s}^{-1}) = (10,26 \pm 0,14) - (29,8 \pm 0,3)/\theta. \quad \text{D}$$

Verglichen mit der Geradengleichung für $\log k_1$ (Gleichung B) liegt die Aktivierungsenergie um ca. 2 kcal niedriger. Dagegen wird der *A*-Faktor, und damit auch die berechnete negative Aktivierungsentropie, durch die heterogene geometrische Isomerisierung nur unwesentlich beeinflusst.

Experimenteller Teil

A. Apparatur und Methode. – Über das statische Reaktionssystem sowie die verwendete Methode usw. wurde bereits in früheren Arbeiten eingehend berichtet [8]. Die Versuche wurden in zwei gleichartigen zylindrischen Pyrex-Glasgefäßen ausgeführt, wobei eines davon mit dünnwandigen Glasröhrchen beschickt wurde. Das Verhältnis der Oberfläche zum Volumen war für das

²⁾ Die Berechnung des $K_{\alpha,\beta}$ basiert auf folgenden Bindungsenergien ($D_{300^\circ\text{K}}$): D_{300} (C–H-sekundär) = 94,5 kcal [6]; $D_{300}(\pi)$ () = 41,8³⁾ und $D_{300}(\text{H–H}) = 104,2$ [6].

³⁾ Die Resonanz-Stabilisierungsenergie von $2 \times 12,6$ kcal [7] im gebildeten Biradikal ist dabei bereits einbezogen.

«gepackte» Reaktionsgefäss 13mal grösser als für das «normale» Gefäss. Die Zugabe der Proben erfolgte durch Erhitzen kleiner evakuierter Mengen des flüssigen Ausgangsproduktes auf $\sim 100^\circ$. Es wurde darauf geachtet, dass immer das gesamte Probegut in die Gasphase übergeführt wurde, um einer Fraktionierung des Ausgangsproduktes vorzubeugen. Für die Eingabe des Materials ins Reaktionsgefäss (einschliesslich Druckmessung) wurden weniger als 10 Sekunden benötigt. Die Versuche konnten innerhalb dreier Sekunden abgebrochen werden, die Zeit die zum vollständigen Kondensieren der Reaktionsprodukte benötigt wurde. Die quantitative Zusammensetzung der gesammelten flüssigen Produktproben wurde gas-chromatographisch ermittelt.

B. Ausgangsmaterial. – Eine Mischung der *cis*- und *trans*-Isomeren des 2,6-Dimethyl-1,3,5-heptatriens wurde von der Firma CHEMICAL SAMPLES Co., Columbus (Ohio), USA, erhalten. Destillation bei reduziertem Druck ergab ein Produktgemisch mit 77,1% *trans*- und 20,0% *cis*-2,6-Dimethyl-1,3,5-heptatrien. Eine weitergehende Reinigung des Ausgangsproduktes erübrigte sich, da es sich zeigte, dass die Konzentration der geringen Mengen übriggebliebener Verunreinigungen während der kinetischen Versuche unverändert blieb.

C. Analysen. – *Gas-Chromatographie.* Die Produkte wurden mit Hilfe eines F+M-Gas-Chromatographen (Modell 810, TC-Detektoren) analysiert. Eine Bedeckung von 33% Carbowax 20M auf Chromosorb P ergab in einer 2 Meter langen (0,25-Zoll) Kolonne bei einem Heliumfluss von 1 ml/s und 67° folgende Retentionszeiten in Minuten (Luft \equiv 0): 1,5,5-Trimethyl-1,3-cyclohexadien 18,3; 2,6-Dimethyl-1,*cis*-3,5-heptatrien 72,9; 2,6-Dimethyl-1,*trans*-3,5-heptatrien 108,6 und Mesitylen 122,2.

Einige Produktgemische wurden zudem noch mit Hilfe einer Silbernitrat(17%)-Äthylen-glykol-Kolonne getrennt. Bei einer Ofentemperatur von 50° und einem Heliumfluss von 100 ml/Min. wurden die folgenden Retentionszeiten gemessen (Luft \equiv 0): 1,5,5-TCHD 43,4; *cis*-2,6-DHT 52,8 und *trans*-2,6-DHT 81,2. Es ist interessant festzustellen, dass im Gegensatz zu den Mono- und Diolefinen die *cis*-Form konjugierter Triene durch beide stationären Phasen weniger stark gebunden wird als die *trans*-Konfiguration [9].

Die Produkte des Reaktionsgemisches wurden nach Austritt aus dem Gas-Chromatographen kondensiert und mit Hilfe von Kernresonanz-, IR- und UV.-Spektren eindeutig identifiziert.

Kernresonanzspektren wurden mit Hilfe eines VARIAN-HR60-Spektrometers aufgenommen.

a) 1,5,5-Trimethyl-1,3-cyclohexadien (TCHD). Integration sowie Entkopplungsversuche der Absorptionsausschläge zeigten eindeutig dass das Hauptprodukt innerhalb der Fehlergrenzen der Analyse ausschliesslich aus TCHD besteht. Folgende Absorptionsmaxima (in τ) und relative Anzahl an Wasserstoffatomen (in Klammern) wurden ermittelt: a) CH_3 in 5-Stellung, scharfes Singulett, 9,06 (6,04); b) CH_3 in 1-Stellung, verbreitertes Singulett, 8,26 (3,09); c) $-\text{CH}_2-$, Singulett 8,08 (2,03); d) eine komplexe, als Multiplett strukturierte Absorption zwischen 4,76 und 4,2 (2,90) für die 3 Vinylprotonen.

b) 2,6-Dimethyl-1,3,5-heptatrien. Die Spektren für die *cis*- und *trans*-Isomeren sind erwartungsgemäss sehr ähnlich und jene der *trans*-Verbindung stimmen mit Literaturangaben [10] überein. Die Absorptionen für *cis*-DHT sind gegenüber der *trans*-Form gegen höhere Feldstärken hin verschoben, was auf den starken abschirmenden Einfluss der Methylgruppe in 2-Stellung zurückzuführen ist.

UV.-Spektren des *cis*- und *trans*-DHT wurden auf einem BECKMANN-DK2-Spektrometer aufgenommen. Die Spektren des *trans*-Isomeren stimmen mit Literaturangaben [10] überein. Folgende Absorptionsmaxima (in nm) und relativen Intensitäten (in Klammern) wurden gemessen:

<i>cis</i> -DHT	284 (1), 273 (1,78), 263 (1,42);
<i>trans</i> -DHT	284 (1), 272 (1,30), 263 (1,02);
<i>trans</i> -DHT [10]	283 (1), 272 (1,32), 262 (1,03).

Die beiden geometrischen Isomeren haben dieselben Absorptionsmaxima und sind nur durch die verschiedenen relativen Intensitäten unterscheidbar.

IR.-Spektren des 1,5,5-Trimethyl-1,3-cyclohexadiens wurden mit Hilfe eines GRUBB-PARSON-Spektrometers bestimmt. Die Spektren stimmen mit Literaturangaben [11] überein.

n_D^{20} . Der Brechungsindex für TCHD wurde zu 1,4587 gemessen, in Übereinstimmung mit einem Literaturwert von 1,4585 [11].

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. E. LEWIS & H. STEINER, J. chem. Soc. 1964, 3080.
 [2] H. E. O'NEAL & S. W. BENSON, J. physic. Chemistry 71, 2903 (1967).
 [3] K. W. EGGER, Helv. 51, 429 (1968).
 [4] D. M. GOLDEN, H. E. O'NEAL & S. W. BENSON, J. physic. Chemistry 72 (1968), im Druck.
 [5] S. W. BENSON, K. W. EGGER & D. M. GOLDEN, J. Amer. chem. Soc. 87, 468 (1965).
 [6] S. W. BENSON, J. chem. Educat. 42, 502 (1965).
 [7] K. W. EGGER, D. M. GOLDEN & S. W. BENSON, J. Amer. chem. Soc. 86, 5420 (1964).
 [8] D. M. GOLDEN, K. W. EGGER & S. W. BENSON, J. Amer. chem. Soc. 86, 5416 (1964); K. W. EGGER, *ibid.* 89, 504 (1967).
 [9] B. SMITH & R. OHLSON, Acta chem. scand. 16, 351 (1962); M. A. MUHS & F. T. WEISS, J. Amer. chem. Soc. 84, 4697 (1962).
 [10] T. S. SORENSEN, Canad. J. Chemistry 42, 2781 (1964).
 [11] H. PINES & R. H. KOZLOWSKI, J. Amer. chem. Soc. 78, 3776 (1956).

51. Die NO-katalysierte Isomerisierung von 2,6-Dimethyl-1,trans-3,6-heptatrien in der Gasphase

von Kurt W. Egger

MONSANTO RESEARCH S.A., Binzstrasse 39, 8045 Zürich

(7. II. 68)

Summary. The nitric oxide catalyzed isomerization of 2,6-dimethyl-1,trans-3,6-heptatriene has been measured for temperatures ranging between 209.1 and 311.4°C. The reaction follows second order kinetics and appears to be truly homogeneous. The main products are 1,5,5-trimethyl-1,3-cyclohexadiene (1,5,5-TCHD), 2,6,6-trimethyl-1,3-cyclohexadiene (2,6,6-TCHD) and 2,6-dimethyl-1,trans-3,5-heptatriene. Only traces of the cisoid structures of the linear trienes are detected, in equilibrium with the trans-isomers, which is attributed primarily to a loss of conjugation energy in the cis-isomer. The least squares regression analysis yields for the overall rate constants the ARRHENIUS equation $\log k$ (1/mole-s) = $(7.78 \pm 0.14) - (25340 \pm 350)/2.303 RT$ (°K). The analysis of the rate data shows that the reaction proceeds *via* a NO catalyzed geometrical isomerization followed by a thermal intramolecular 1,5-hydrogen transfer and subsequent cyclization of the 1,cis-3,5-triene structure. No competition with abstraction of the «triallylic» hydrogen by NO is observed.

Einleitung. – Diese Arbeit wurde im Zusammenhang mit dem Interesse an genauen Werten für «Resonanz»-Stabilisierungsenergien allylischer Radikale durchgeführt.

Aus früheren Arbeiten [1–5] ging hervor, dass die Verfolgung der Kinetik der Stellungsisomerisierung von Olefinen mit Hilfe von Jodatomen oder NO in der Gasphase zu klar definierten, genauen Werten für die Stabilisierungsenergien $[E_R]$ in den intermediär gebildeten Radikalen führt.

Diese Methode lieferte bereits Werte für E_R (in kcal/Mol) in folgenden Radikalen: Allyl [1] $10,2 \pm 1,4$, Methallyl [2], [3] $12,6 \pm 1,0$, Pentadienyl [4] $15,4 \pm 1,0$ und Benzyl [5] $12,5 \pm 1,0$.

Besonders im Hinblick auf die Frage nach dem Ursprung und Wesen dieser «Resonanz»-Stabilisierungsenergien wäre es wünschenswert, auch für ein 1,3,5-Trienylradikal einen genauen Wert für E_R zu besitzen. Es wurde deshalb versucht,