

## 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,

*Kinetische Versuche der NO-katalysierten Isomerisierung von 2,6-Dimethyl-1, trans-3,6-heptatrien*

Temp. °C	Zeit Min.	Anfangsdruck in Torr		Torr	Produktverteilung (GCA) in % der Gesamtmenge				$k_{\text{tot}} \times 10^7$ mm <sup>-1</sup> × s <sup>-1</sup>	1,3,5-DMHT	TCHD
		NO	1,trans- 3,6-DMHT <sup>b)</sup>		1,3,6-DMHT <sup>b)</sup>	1,5,5- und 2,6,6-TCHD <sup>b)</sup>	trans	cis			
209,1	61	525,5	140,5	1,0	98,4	0,23	0,13	1,24	0,0721	9,9	
209,3	1466	99,0	80,6	4,1	93,3	0,18	3,06	3,32	0,0759	1,1	
209,5	300	314,9	79,5	3,6	94,9	0,21	0,88	3,84	0,0856	4,4	
210,4	307	207,7	96,5	2,4	96,6	0,17	0,58	2,49	0,0819	4,3	
211,0	126	284,0	40,0	0,4	98,4	0,08	0,21	1,31	0,0715	6,1	
211,0	942	142,3	13,5	0,5	93,7	0,26	2,42	3,52	0,0765	1,4	
218,7 G <sup>a)</sup>	33	545,5	76,8	0,9	98,66	–	0,014	1,19	0,0795	85,2	
218,7 G <sup>a)</sup>	271	523,1	68,7	–	90,37	0,1	2,41	6,75	0,0795	2,8	
218,7 G <sup>a)</sup>	1120	110,3	180,4	4,2	93,21	–	4,00	2,66	0,0803	0,67	
228,8	25	497,3	134,8	0,6	98,5	0,13	0,10	1,27	0,185	12,8	
228,8	175	335,6	77,0	2,2	94,2	0,15	1,11	3,69	0,164	1,9	
229,0	283	135,2	76,5	1,8	95,3	0,20	1,85	2,65	0,201	1,4	
229,3	942	98,5	35,8	1,1	90,1	0,28	6,83	2,80	0,182	0,41	
229,5	60	281,2	25,0	0,8	96,3	–	0,66	2,32	0,300	3,5	
229,5	165	151,1	45,9	0,6	96,5	0,14	0,97	2,29	0,222	2,4	
229,5	1128	28,0	32,8	1,2	96,2	0,12	2,18	1,51	0,199	0,69	
234,2	167	494,0	103,0	4,0	87,8	0,26	4,89	6,69	0,250	1,4	
234,2	296	487,3	28,7	4,6	80,7	0,20	11,24	7,63	0,243	1,7	
234,7	186	260,5	97,0	3,1	93,3	0,13	2,73	3,64	0,227	1,3	
235,7	992	51,1	47,9	2,0	92,9	0,13	5,11	1,85	0,239	0,36	
243,1	30	447,9	108,2	0,4	94,8	0,19	1,08	3,67	0,28	3,4	
243,1	937	62,2	45,8	2,2	84,7	0,13	12,81	2,27	0,468	0,18	
243,7	50	300,9	38,3	0,6	96,6	0,18	0,90	2,34	0,366	2,6	
243,7	120	145,8	59,4	1,0	95,9	0,11	1,56	2,37	0,382	1,5	

Kinetische Versuche der NO-katalysierten Isomerisierung von 2,6-Dimethyl-1, trans-3,6-heptatrien (Fortsetzung)

Temp. °C	Zeit		Anfangsdruck in Torr		– ( $\Delta P$ ) <sup>b</sup> Produktverteilung (GCA) in % der Gesamtmenge		$k_{\text{tot}} \times 10^7$		1,3,5-DMHT		
	Min	1, trans- 3,6-DMHT	NO	Torr	1,3,6-DMHT <sup>b</sup>		1,5,5- und 2,6,6-TCHD <sup>b</sup>		mm <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>		
					trans	cis	trans	cis	1,3,5-DMHT <sup>b</sup>	TCHD	
243,7	1505	32,5	30,3	2,8	88,4	0,24	9,38	1,99	–	0,443	0,21
243,8	35	453,0	103,2	0,7	95,9	0,15	0,72	3,22	–	0,423	4,5
261,3	93	223,7	27,5	1,0	90,6	0,12	6,07	3,14	–	0,775	0,52
267,5	38	492,8	82,8	1,6	88,8	0,15	5,81	4,63	0,22	0,990	0,80
267,6	58	210,3	76,7	1,8	92,7	0,07	4,22	2,97	–	1,02	0,70
267,6	227	101,9	55,9	3,0	87,4	0,09	10,28	2,22	–	0,963	0,22
268,1	30	502,8	58,2	0,6	91,8	0,17	4,64	2,99	0,30	0,882	0,64
269,2	88	322,4	54,6	2,8	84,1	0,07	11,96	3,68	0,11	1,00	0,31
269,2	1058	41,7	62,7	7,4	74,8	0,44	22,17	2,00	0,18	1,06	0,090
287,1	59	70,1	34,1	2,0	90,6	0,25	5,87	1,45	0,36	3,13	0,25
287,1	32	137,9	40,7	0,9	89,6	0,29	6,87	1,22	0,29	3,26	0,18
287,1	142	49,0	82,0	4,9	90,6	–	5,34	0,86	–	1,58	0,16
287,1	147	154,2	47,4	3,4	78,4	–	12,19	1,24	–	1,69	0,10
288,8	30	149,5	77,5	1,7	92,5	0,17	4,76	2,52	–	2,78	0,53
292,1	60	68,3	181,4	10,7	91,9	0,22	6,22	1,61	–	3,32	0,26
292,5	120	75,0	42,6	3,5	84,6	0,21	13,42	1,62	–	3,03	0,12
310,3	40	66,5	26,2	0,7	89,5	0,08	8,18	1,72	0,24	6,58	0,21
310,3	153	119,7	61,7	1,2	93,1	0,09	4,88	1,64	0,13	7,10	0,33
311,0	11	308,3	88,7	1,8	91,2	0,11	7,56	0,87	0,10	4,34	0,11
311,0	142	69,8	71,5	1,1	65,4	0,84	28,83	1,62	0,09	6,43	0,088
311,4	11	333,7	75,6	1,0	88,7	–	8,59	2,50	0,09	5,35	0,29

a) G bezeichnet Versuche im «gepackten» Reaktionsgefäß.

 b) Folgende Abkürzungen wurden verwendet: DMHT für 2,6-Dimethylheptatrien, TCHD für Trimethyl-1,3-cyclohexadien, ( $\Delta P$ ) für die Gesamtdruckänderung während des Versuches.

unter Beizug der oben erwähnten Methode die Isomerisierung von 2,6-Dimethyl-1,*trans*-3,6-heptatrien ins konjugierte 1,3,5-Heptatriensystem kinetisch (in der Gasphase) zu verfolgen. Es zeigte sich jedoch, dass sich in diesem Falle die gemessenen Gesamtgeschwindigkeitskonstanten für die obgenannte Isomerisierungsreaktion nicht auf die Abstrahlung des allylischen Wasserstoffes als geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang zurückführen lassen.

**Ergebnisse.** – 2,6-Dimethyl-1,*trans*-3,6-heptatrien, im folgenden als *trans*-DMHT bezeichnet, wurde in der Gasphase im Temperaturbereich zwischen 209 und 311 °C mit Hilfe von NO isomerisiert. Der Anfangsdruck an *trans*-DMHT wurde zwischen 13,5 und 181,4 Torr variiert, der des Katalysators NO zwischen 30,3 und 515,5 Torr.

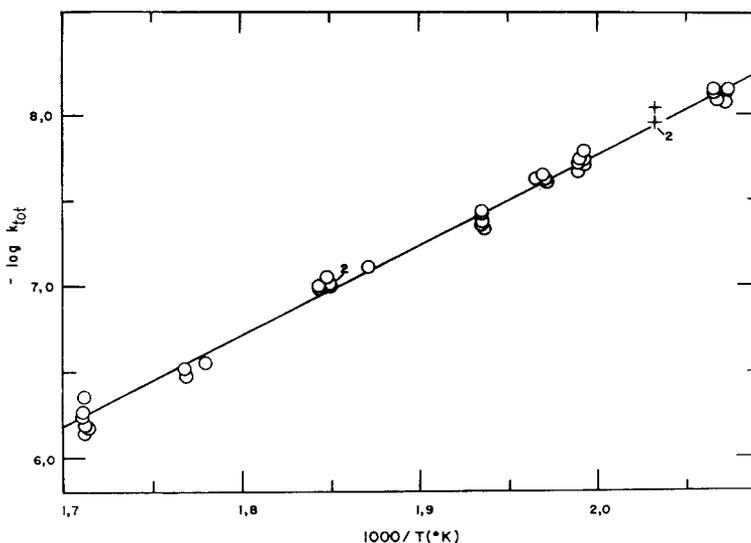
Die Isomerisationsprodukte umfassten, neben geringen Mengen der *cis*-Isomeren des 1,3,6-DMHT und des konjugierten 1,3,5-DMHT, als Hauptprodukte 1,*trans*-3,5-DMHT, 1,5,5-Trimethyl-1,3-cyclohexadien (1,5,5-TCHD) und 2,6,6-Trimethyl-1,3-cyclohexadien (2,6,6-TCHD). Die beiden TCHD-Isomeren sind Sekundärprodukte der Cyclisierung des *cis*-DMHT. Die Umsetzung ist bimolekular, sie folgt dem Reaktionsgesetz 2. Ordnung. Die Gesamtgeschwindigkeitskonstante ( $k_{\text{tot}}$ ) berechnet sich nach:

$$k_{\text{tot}} = -\frac{2,303}{t \times \text{NO}} \log \left\{ \frac{(\text{trans-DMHT})_t}{(\text{trans-DMHT})_i + (P)_t} \right\}, \quad (A)$$

wobei  $P_t$  die Summe der Reaktionsprodukte 1,3,5-DMHT, 1,*cis*-3,6-DMHT, 1,5,5-TCHD und 2,6,6-TCHD bedeutet. Subskript  $t$  bezeichnet Konzentrationen bei Abbruch des Versuches.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in vorangehender Tabelle zusammengestellt.

Es ist ersichtlich, dass übereinstimmende Werte für die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{tot}}$  erhalten werden, obwohl der Anfangsdruck an *trans*-DMHT innerhalb eines



ARRHENIUS-Beziehung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{tot}}$  (in  $\text{mm}^{-1} \times \text{s}^{-1}$ ) für die NO-katalysierte Isomerisierung von 2,6-Dimethyl-1, *trans*-3,6-heptatrien

Versuche im «gepackten» Reaktionsgefäß sind mit + eingezeichnet

Faktors von 13, derjenige des NO sogar 18fach verändert wurde. Die beobachtete Umsetzung war unabhängig davon, ob die Versuche in einem mit Glasröhrchen gepackten oder einem leeren Reaktionsgefäss ausgeführt wurden. Das Verhältnis Oberfläche zu Volumen war im gepackten Reaktionsgefäss 18mal grösser. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten ist aus der Figur ersichtlich.

Die Berechnung der ARRHENIUS-Parameter erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate mit Hilfe einer normalen statistischen Regressionsanalyse. Folgende Beziehung wurde ermittelt (Standard-Abweichungen):

$$\log k_{\text{tot}} \text{ (in mm}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)} = (2,83 \pm 0,14) - (24230 \pm 340)/\theta,$$

wobei

$$\theta = 4,575 \times T \text{ (}^\circ\text{K)}.$$

In Konzentrations-Einheiten ergibt dies:

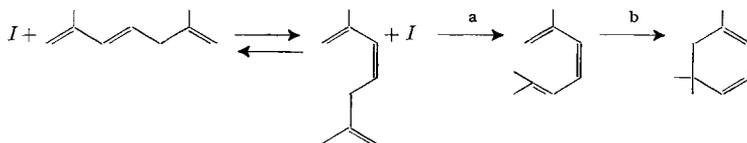
$$\log k_{\text{tot}} \text{ (1 Mol}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)} = (7,78 \pm 0,14) - (25340 + 350)/\theta.$$

Wie gut die Geradengleichung erfüllt ist, geht aus dem gemessenen Wert von 0,9929 für den multiplen Korrelationskoeffizienten [6] hervor, welcher im Falle einer Geraden 1,0000 betragen würde.

Soweit die unvollständige gas-chromatographische Trennung diesen Schluss zulässt, scheint das Mengenverhältnis der beiden isomeren Cyclohexadiene von den Reaktionsbedingungen unabhängig zu sein. Dies ist dann zu erwarten, wenn sich 1,5,5-TCHD und 2,6,6-TCHD im thermodynamischen Gleichgewicht befinden.

Es war von Interesse, abzuklären, ob die im Produktgemisch beobachteten, geringen Mengen an *cis*-Isomeren der linearen Heptatriene kinetischen oder thermodynamischen Ursprungs sind. Kinetisch wäre eine geringe Konzentration an *cis*-oiden Konformationen dann zu erwarten, wenn sich diese rascher thermisch weiter umsetzen (1,5-Wasserstoffübertragung, Cyclisierung), als sie gebildet werden. Die andere Erklärung besteht in der Möglichkeit, dass sowohl 1, *cis*-3,6-DMHT als auch 1, *cis*-3,5-DMHT gegenüber den *trans*-Verbindungen thermodynamisch instabil sind. Dies wäre auf zusätzliche sterische Hinderung in diesen substituierten Trien-Molekeln zurückzuführen, im Gegensatz etwa zu 1,3-Pentadien [7], dessen geometrische Isomeren vergleichbare thermodynamische Beständigkeit aufweisen.

Um diese Frage zu klären, wurden zwei Versuchsserien ausgeführt. In einer ersten Reihe von Versuchen liess man 1, *trans*-3,6-DMHT mit Jod bei 127° in der Gasphase reagieren. Bei dieser Temperatur verlaufen die unten aufgezeigten sekundären, thermisch induzierten Isomerisierungs- und Cyclisierungs-Reaktionen a und b unmessbar langsam [8].



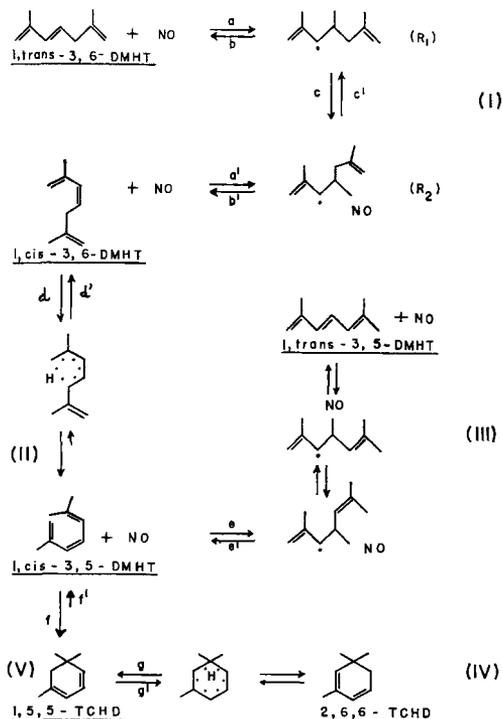
Bis zu sehr hohem Umsatz bestand der Monomeranteil des Produktgemisches praktisch ausschliesslich aus den *trans*-Isomeren des 1,3,6-DMHT und 1,3,5-DMHT, mit nur  $\sim 0,2\%$  der *cis*-Konfiguration. Keine Anzeichen cyclischer Produkte wurden beobachtet. Ein Teil der Produkte war dimeres bzw. polymeres Material, was aus den

gas-chromatographischen Analysen, den Druckverlusten während der Reaktion sowie einem gemessenen Materialverlust von bis zu 20% des Ausgangsproduktes ersichtlich war.

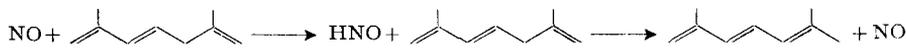
In einer zweiten Versuchsreihe wurden Proben einer Mischung der geometrischen Isomeren von 1,3,6-DMHT mit Jod bei 129° und 218°, und mit NO bei 218° isomerisiert. In beiden Fällen wurde die *cis-trans*-Mischung in praktisch reines 1,3-*trans*,6-DMHT übergeführt.

**Diskussion.** – Die NO katalysierte Isomerisierung des 1,*trans*-3,6-DMHT gehorcht dem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung. Die beobachteten Mengenverhältnisse im Produktgemisch sowie die gemessenen ARRHENIUS-Parameter stimmen mit dem im Schema aufgezeigten Reaktionsmechanismus überein.

*Schema des Reaktionsmechanismus*



Es sind keinerlei Anzeichen für die direkte Bildung von Stellungsisomeren durch Abstrahierung des allylischen Wasserstoffes entsprechend



ersichtlich.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Reaktionsschema ist die NO-katalysierte geometrische Isomerisierung des Ausgangsmaterials (Stufe I), während im Vergleich dazu die intramolekularen thermischen Cyclisierungen (V) und Wasserstoffübertragungen (II, IV) rasch verlaufen.

Diese Schlussfolgerung stützt sich auf folgende experimentellen Tatsachen:

a) Im Falle einer geschwindigkeitsbestimmenden, intramolekularen thermischen Umlagerung müsste angesichts des aufgezeigten konsekutiven Reaktionsverlaufes eine Geschwindigkeitsabhängigkeit 1. Ordnung resultieren. Für die Cyclisierung wurde in der vorangegangenen Arbeit folgende Beziehung ermittelt:

$$\log k_{\text{cycl}} (\text{s}^{-1}) = (10,5 \pm 0,1) - (31,8 \pm 0,2)/\theta_i^{\ddagger}$$

wobei

$$\theta = 2,303 \times 10^{-3} RT.$$

Für die Wasserstoffübertragung kann auf Grund ähnlicher Reaktionen [8] die Aktivierungsenergie mit  $33 \pm 1,5$  kcal und  $\log A$  mit 11,2 (II) respektive 12,6 (V) angenommen werden. Sowohl Cyclisierung wie Wasserstoffübertragung verlaufen im untersuchten Temperaturgebiet rascher als die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit.

b) Im Falle hoher NO-Konzentrationen und kurzer Reaktionszeiten ist die Bildung von 1,trans-3,5-DMHT gegenüber jener der cyclischen TCHD-Isomeren bevorzugt.

c) Das Verhältnis der beiden Cyclohexadiene 1,5,5-TCHD und 2,6,6-TCHD ist im wesentlichen unabhängig von den Reaktionsbedingungen. Dies deutet auf ein sich rasch einstellendes Gleichgewicht zwischen den beiden Isomeren hin.

Der erste Schritt im Reaktionsablauf, die *trans-cis*-Isomerisierung des Ausgangsmaterials, kann demnach als geschwindigkeitsbestimmend angesehen werden. Die nachfolgende thermisch induzierte 1,5-Übertragung eines Wasserstoffatoms ( $k_d$ ) ist verhältnismässig schnell. Die Rückreaktion  $k_{-d}$  kann vernachlässigt werden, da das thermodynamische Gleichgewicht ganz auf der Seite des vollständig konjugierten 1,3,5-Triens liegt [9].

Der Reaktionsmechanismus für NO- oder I-katalysierte *cis-trans*-Isomerisationen im allgemeinen wurde bereits bei anderer Gelegenheit [10] ausführlich besprochen. Demnach ist entweder die Rotation im intermediär gebildeten Radikal ( $k_c$ ) oder die Addition von NO an die Doppelbindung geschwindigkeitsbestimmend. Die in den beiden Fällen zu erwartenden Aktivierungsparameter sind nachfolgend abgeleitet.

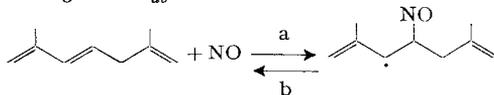
1) *Rotation geschwindigkeitsbestimmend*:  $k_{\text{tot}} = k_c K_{ab}$ .  $K_{ab}$  wurde zu  $10^{-4,4}$ – $10^{-15,2/\theta}$  (l/Mole) geschätzt<sup>1)</sup>. Zusammen mit den gemessenen Aktivierungsparametern für  $k_{\text{tot}}$  ergibt dies für die Rotationsgeschwindigkeit  $\log k_c (\text{s}^{-1}) = 12,2 - 10,1/\theta$ . Wie bereits ausgeführt wurde, liegt das thermodynamische Gleichgewicht zwischen den geometrischen Isomeren des 1,3,6-DMHT und 1,3,5-DMHT vollständig auf der Seite der *trans*-Verbindungen. Dieser Stabilitätsunterschied dürfte zu einem wesentlichen Teil in den entsprechenden Nitrosoradikalen  $R_1$  und  $R_2$  wieder zu finden sein. Die beobachtete Aktivierungsenergie von 10,1 kcal würde somit wesentlich kleiner und wäre mit den erwarteten 3,5–5 kcal vereinbar [10]. Der Wert für  $\log A_c$  ist mit 12,2 etwas niedrig gegenüber dem erwarteten «normalen» Wert von  $\sim 13$ .

2) *Anlagerung geschwindigkeitsbestimmend*. Für die Rückreaktion, das Aufbrechen der C–NO Bindung in den intermediären Radikalen, kann aus früheren Untersuchungen [11] ein Wert von  $\log k_b (\text{s}^{-1}) \sim 13,2 - 2/\theta$  übernommen werden. Aus dem im Anhang abgeleiteten Wert für  $K_{ab}$  lässt sich somit  $k_a$  errechnen:  $\log k_a (\text{l/Mol-s}) = 8,8 - 17,2/\theta$ .

<sup>1)</sup> Vgl. Anhang, S. 436.

Die berechnete Aktivierungsenergie von 17,2 kcal ist mit dem gemessenen Wert von 25,3 kcal nicht vereinbar. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Reaktionsschema dürfte demnach die Rotation im intermediär gebildeten Nitrosoradikal  $R_1$ , und damit die *trans-cis*-Isomerisierung des Ausgangsmaterials sein.

**Anhang.** – Berechnung von  $K_{ab}$ :



$$\Delta(\Delta H_f^\circ)_{300^\circ\text{K}} = D_{300}^\circ(\pi) - D_{300}^\circ(\text{C} - \text{NO}) = 50,4 - 37 [10] = 13,4 \text{ kcal.}$$

$D_{300}^\circ(\pi)$  bezeichnet die Dissoziationsenergie der olefinischen Bindung und wurde unter Einbezug der allylischen Stabilisierungsenergie berechnet aus  $63^2) - 12,6 [3] = 50,4$ .

$$\Delta(\Delta H_f^\circ)_{600} = \Delta(\Delta H_f^\circ)_{300} + \overline{\Delta C_p}^\circ(600 - 300) = 13,4 + 2,5 \times 0,3 [10] = 14,2$$

$\overline{\Delta C_p}^\circ$  ist der Unterschied der spezifischen Wärmen für eine mittlere Temperatur von  $450^\circ\text{K}$ .

$\Delta S_{600}^\circ$  wurde zu  $29,9 \text{ cal}^\circ\text{-Mol}$  errechnet auf Grund des Prinzips der direkten Additivität von «Gruppen»-Inkrementen [9] [12].

Folgende Werte wurden verwendet:

	$S^\circ(300)$ e. u.	$S^\circ(600)$ e. u.
	108,9	149,8
NO	50,4 <sup>3)</sup>	55,4 <sup>3)</sup>
	128,3	175,3

Es ergibt sich  $K_{ab}$  (in  $1/\text{Mol}$ -Einheiten) zu  $\log K_{ab} = -4,4 - 15,2/\theta$ .

**Experimentelles.** – A. *Apparatur.* Die Versuchsanordnung, Messmethode sowie die verwendeten Reaktionsgefäße wurden bereits in früheren Arbeiten ausführlich beschrieben [13], [6].

B. *Materialien.* – 2,6-Dimethyl-1,3,6-heptatrien (1,3,6-DMHT) wurde von der CHEMICAL SAMPLES Co., Columbus, Ohio, USA, bezogen. Destillation bei niederem Druck ergab ein Produkt bestehend aus 99,5% 1,trans-3,6-DMHT neben einer Anzahl kleiner Verunreinigungen. Die *trans*-Konfiguration des Ausgangsmaterials wurde gas-chromatographisch sowie mit Hilfe von Kernresonanz-, UV- und IR-Spektren nachgewiesen.

Eine Mischung von 13,5% *cis*- und 86,5% *trans*-1,3,6-DMHT wurde durch photosensibilisierte (Acetophenon, 0,01 Gewichtsprozent) UV-Bestrahlung (Photoreaktor 700 Q HERAEUS, 7 Std.) einer 1-proz. Lösung des *trans*-Isomeren in Diäthyläther hergestellt [14]. Das Produkt wurde nach der Bestrahlung destilliert.

Stickstoffmonoxid wurde von der MATHESON CHEMICAL Co., East Rutherford, N.J., USA, bezogen und wurde durch Destillation über KOH nachgereinigt.

C. *Analysen.* – Gas-Chromatographie. Ein Gerät der Firma F + M (Modell 810), ausgerüstet mit Wärmeleitfähigkeitsdetektoren, wurde verwendet. Ein 2 m langes Kupferrohr (1/4 Zoll), gefüllt

<sup>2)</sup> In Analogie zu 1,3-Pentadien, vgl. [11].

<sup>3)</sup> JANAF Thermochemical Tables, Aug. 1965, erhältlich unter Best.-Nr. PB 168370 Clearinghouse for Federal and Technical Information, U. S. Department of Commerce.

mit Chromorb P, das mit 33% (Gewicht) Carbowax 20M bedeckt war, ergab bei 67° und einem Heliumdurchfluss von 60 ml/min folgende Retentionszeiten (in Minuten), bezogen auf Luft: 1,5,5-Trimethyl-1,3-cyclohexadien (1,5,5-TCHD), 18,3; 2,6,6-TCHD, 19,3; 2,6-Dimethyl-1,*cis*-3,6-heptatrien (1,*cis*-3,6-DMHT), 33,7; 1,*trans*-3,6-DMHT, 42,3; 1,*cis*-3,5-DMHT, 72,9; 1,*trans*-3,5-DMHT, 108,6; Mesitylen (interner Standard) 122,2.

Die aus dem Gas-Chromatographen austretenden Gase wurden kondensiert und identifiziert (NMR-, UV-, und IR-Spektren). Die Identifizierung der cyclischen Produkte wurde bereits in der vorangehenden Arbeit besprochen [6]. Die beiden Isomeren, 2,6,6-TCHD und 1,5,5-TCHD, scheinen in thermodynamischen Gleichgewichtskonzentrationen vorzuliegen, was aus dem gleichbleibenden Verhältnis der beiden Produkte geschlossen werden kann. Eine quantitative Analyse der beiden isomeren Cyclohexadienderivate war auf Grund der gas-chromatographischen Analyse wegen teilweiser Überlappung der Ausschlagsflächen nicht möglich.

Durch erneutes Einspritzen der aus dem Chromatographen tretenden gesammelten Gase konnte man sich überzeugen, dass sowohl das Ausgangsmaterial als auch das Produktgemisch während der Analyse nicht verändert wird.

*Kernresonanzspektren* wurden mit einem VARIAN-HR60-Instrument aufgenommen. Die Spektren für 1,5,5-TMCH, 1,*cis*-3,5-DMHT und 1,*trans*-3,5-DMHT wurden bereits mitgeteilt [6].

Für 1,*trans*-3,6-DMHT wurden die untenstehenden chemischen Verschiebungen in  $\tau$  (Tetramethylsilan = 0) und relativen Protonenzahlen (in Klammern) gemessen. Dabei bedeuten S Singulett, D Dublett und T Triplett.

a)  $-\text{CH}_3$  (2-Stellung), S 8,34 (3,05); b)  $-\text{CH}_3$  (6), T 8,22 (2,96); c)  $-\text{CH}_2-$  (5), D 7,27 (2,01); d) Vinyl- $\text{CH}_2$  (7), S 5,34 (2,03); e) Vinyl- $\text{CH}_2$  (1), 5,20 (1,93); f) Vinyl-CH (4), D/T 4,48 (1,00); g) Vinyl-CH (3), D 3,90 (1,00). Die Kopplungskonstante H(4)–H(3) beträgt 15,6 cps, diejenige zwischen H(4) und H<sub>2</sub>(5) 6,7 cps.

*UV-Spektren* wurden mit Hilfe eines BECKMAN-(Modell DK2)-Spektrometers gemessen. Die Absorptionsmaxima für 1,*trans*-3,6-DMHT liegen erwartungsgemäss bei wesentlich höheren Frequenzen als jene für das vollständig konjugierte 1,3,5-DMHT-System [6].

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] D. M. GOLDEN, A. S. RODGERS & S. W. BENSON, J. Amer. chem. Soc. 88, 3196 (1966).
- [2] S. W. BENSON, A. N. BOSE & P. NANGIA, J. Amer. chem. Soc. 85, 1388 (1963).
- [3] K. W. EGGER, D. M. GOLDEN & S. W. BENSON, J. Amer. chem. Soc. 86, 5420 (1964).
- [4] K. W. EGGER & S. W. BENSON, J. Amer. chem. Soc. 88, 241 (1966).
- [5] R. WALSH, D. M. GOLDEN & S. W. BENSON, J. Amer. chem. Soc. 88, 650 (1966).
- [6] K. W. EGGER, Helv. 51, 422 (1968).
- [7] K. W. EGGER & S. W. BENSON, J. Amer. chem. Soc. 87, 3311 (1965).
- [8] K. W. EGGER, J. Amer. chem. Soc. 89, 3688 (1967).
- [9] D. M. GOLDEN, E. O'NEAL & S. W. BENSON, J. physic. Chemistry, im Druck.
- [10] S. W. BENSON, K. W. EGGER & D. M. GOLDEN, J. Amer. chem. Soc. 87, 468 (1965).
- [11] K. W. EGGER & S. W. BENSON, J. Amer. chem. Soc. 87, 3314 (1965).
- [12] J. H. BUSS & S. W. BENSON, J. chem. Physics 29, 546 (1958).
- [13] K. W. EGGER, J. Amer. chem. Soc. 89, 504 (1967).
- [14] R. S. H. LIU & G. S. HAMMOND, J. Amer. chem. Soc. 89, 4943 (1967).