

77. Unkatalysierte sigmatrope 1,5-Wanderung von Acylgruppen bei der Thermolyse von 5-Acyl-5-methyl-1,3-cyclohexadienen

von Peter Schiess, Rolf Dinkel und Peter Fünfschilling

Institut für Organische Chemie der Universität, St. Johannis-Ring 19, 4056 Basel, Switzerland

Herrn Prof. Dr. Edgar Heilbronner zum 60. Geburtstag gewidmet

(16.II.81)

Uncatalyzed Sigmatropic 1,5-Shift of Acyl Groups in the Thermolysis of 5-Acyl-5-methyl-1,3-cyclohexadienes

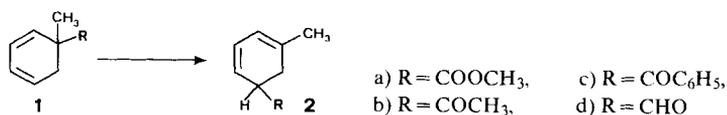
Summary

Four different 5-acyl-5-methyl-1,3-cyclohexadienes **1a-d** (R = COOCH₃, COCH₃, COC₆H₅, CHO) have been shown to yield mixtures of 1,3-disubstituted cyclohexadienes **2-7** and 1,3-disubstituted aromatic product **8** upon thermolysis at 150–300° in solution and at 350–500° in the gas phase in a flow system. Two reaction pathways (A and B in *Scheme 2*) are considered for the rearrangement of the C-Skeleton. For the ester **1a** ¹³C-isotopic substitution shows that products arise to 75–86% through a 1,5-sigmatropic shift of the methoxycarbonyl group (A in *Scheme 2*) and to 14–25% through a sequence of reaction steps involving a 1,7-H-shift reaction in an acyclic intermediate (B in *Scheme 2*). For the more reactive compounds **1b-d** isomerization is assumed to follow the 1,5-sigmatropic pathway exclusively (A in *Scheme 2*). A kinetic study yields the following sequence for the migration tendency of acyl groups toward sigmatropic 1,5-shift: COOCH₃ < COCH₃ < COC₆H₅ < CHO.

Einleitung. – Im Verlauf unserer Untersuchungen über die Thermolyse bicyclischer Cyclobutanone [1] haben wir festgestellt, dass in methylierten 1,2-Dihydrobenzaldehyden die Formylgruppe leichter eine 1,5-Verschiebung eingeht, als ein H-Atom. Wir haben daher verschiedene 5-Acyl-5-methyl-1,3-cyclohexadiene der allgemeinen Struktur **1** hergestellt in der Erwartung, dass diese Verbindungen in der Hitze unter 1,5-Wanderung der Acylgruppe über **2** in thermodynamisch stabile Produkte übergehen würden. Eine kinetische Untersuchung der Isomerisierungsreaktion sollte relative Geschwindigkeitskonstanten für die Isomerisierung **1** → **2**, d.h. Wanderungstendenzen der verschiedenen Acylreste gegenüber sigmatroper 1,5-Verschiebung ergeben¹⁾.

¹⁾ Nach *Stiles & Mayer* [2] werden als Wanderungstendenzen (*migration tendencies*) die relativen Reaktionsgeschwindigkeiten eines Satzes von Verbindungen bezeichnet, die sich untereinander nur in der Natur der Gruppe R unterscheiden, und die alle unter intramolekularer Wanderung von R reagieren. Unter dem häufig verwendeten Ausdruck Wanderungsfähigkeit (*migration aptitude*)

In dieser und in der nachfolgenden Mitteilung [6] werden die Ergebnisse dieser Untersuchung dargelegt, über welche in vorläufiger Form bereits kurz berichtet worden ist [7].



2. Synthese der Cyclohexadiene 1a-1d. - Zur Herstellung der Verbindungen **1a**, **1b** und **1d** wurde das entsprechende (durch *Diels-Alder*-Reaktion von 2-Acylopropenen mit Butadien leicht zugängliche) 4-Acyl-4-methylcyclohexen mit Brom umgesetzt und anschliessend mit Diäthylanilin dehydrobromiert. Die funktionelle Gruppe des Aldehyds **1d** musste für diese Reaktionssequenz, wie bereits beschrieben [1b], als Acetal mit Äthylenglycol geschützt werden.

Der Ester **1a** war auch zugänglich durch Isomerisierung von 1-Methyl-2,5-cyclohexadiencarbonsäure-methylester (**11a**) mittels *p*-Tolylnatrium in Benzol nach *Pines et al.* [8]. Das Phenylketon **1c** wurde nach *Fuchs* [9] aus Butadienyltriphenylphosphoniumbromid und dem Natriumsalz von α -Formylpropiophenon erhalten. Auch das Methylketon **1b** liess sich in analoger Weise aus 3-Formylbutan-2-on herstellen. Umsetzung von **1a** mit Lithiumjodid in Dimethylformamid [10] und dann mit Methylithium ergab einen dritten Zugang zu **1b**, welches kürzlich auch auf einem vierten Weg hergestellt worden ist [11].

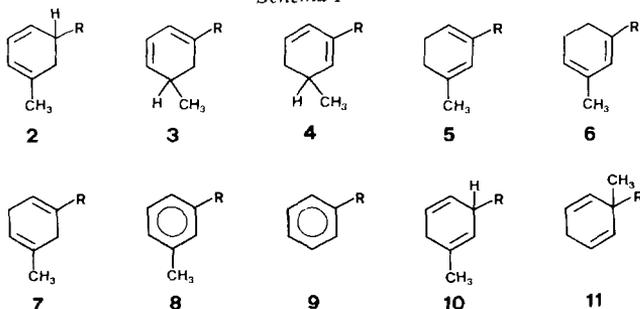
3. Thermolyse der Cyclohexadiene 1a-1d. - Alle vier Verbindungen wurden sowohl in der Gasphase als auch in verdünnter Lösung der Thermolyse unterworfen. Zur Gasphasenthermolyse wurde das Substrat bei 12 Torr durch ein auf 300-500° erhitztes Pyrexrohr destilliert. Aus Destillationsgeschwindigkeit, Druck und Dimension der Apparatur lässt sich die Verweildauer der Molekel in der heissen Zone auf etwa 0,5 s abschätzen. Für die Versuche in kondensierter Phase wurden 1proz. Lösungen in Heptan unter Zusatz von Hydrochinon als Stabilisator²⁾ verwendet. Diese wurden in Ampullen eingeschmolzen und auf 190-300° erhitzt.

Sämtliche Produkte sind mit den Reaktanten isomer und tragen die beiden Substituenten am Sechsering in 1,3-Stellung, denn bei der Dehydrierung mit Chloranil bildeten sich ausschliesslich die *meta*-disubstituierten Aromaten **8a-8d**. Im übrigen beruht die Strukturzuordnung der aus **1a**, **1b** und **1d** entstandenen Produkte (s. *Tab. 1*) auf den spektralen Daten der in reiner oder angereicherter Form abgetrennten Verbindungen sowie auf der Identifikation mit auf anderem

[3] versteht man dagegen meist die relativen Geschwindigkeitskonstanten zweier in intramolekularer Konkurrenz in der gleichen Molekel wandernder Gruppen. Die Wanderungsfähigkeit hängt somit immer von der Natur beider miteinander konkurrierenden Gruppen ab. Im Gegensatz dazu stellt die Wanderungstendenz eine für die Reaktivität der betreffenden Gruppe charakteristische Grösse dar, von der zu erwarten ist, dass sie auf andere Systeme übertragbar ist. (Für eine Diskussion siehe auch [4] und Fussnote 4 in [5].)

²⁾ Ohne Stabilisator erleiden **1a-1c** in der Hitze Aromatisierung unter Abspaltung eines der beiden Substituenten. Der Aldehyd **1d** wandelt sich ohne Hydrochinon-Zusatz bereits beim Aufbewahren bei 0° in Toluol um.

Schema 1



a) R = COOCH₃, b) R = COCH₃, c) R = COC₆H₅, d) R = CHO

Wege hergestellten Vergleichsproben durch Kapillar-Gas-Chromatographie (s. exper. Teil).

Im Falle der Benzoylverbindung **1c** wurde auf eine Auftrennung des Pyrolysats vor der Chloranil-Dehydrierung verzichtet.

Im Gasphasenpyrolysat des Esters **1a** liessen sich neben wenig Zerfallsprodukt **9a** und aromatisiertem Umlagerungsprodukt **8a** fünf der sechs möglichen 3-Methyldihydrobenzoesäuremethylester mit konjugierten Doppelbindungen im Ring, nämlich die Isomeren **2a-6a**, nachweisen. Dieses Gemisch der Isomeren **2a-6a** entspricht einem bei 500° durch 1,5-H-Verschiebungen rasch sich einstellenden Gleichgewicht, denn bei der 500°-Pyrolyse des auf unabhängigem Wege hergestellten Esters **4a** wurde ein Gemisch von **2a-6a** der gleichen Zusammensetzung erhalten. Der Ester **2a**, der als Primärprodukt einer 1,5-Wanderung der Methoxycarbonylgruppe angesehen werden kann, beteiligt sich am Gleichgewicht zu etwa 25%. Im Pyrolysat des Ketons **1b** und in demjenigen des Aldehyds **1d** fehlen die nicht-durchkonjugierten Verbindungen **2b** bzw. **2d**. Dies mag daran liegen, dass im Keton und im Aldehyd die Tendenz von Doppelbindungen in Konjugation zur Carbonylgruppe zu treten stärker ausgeprägt ist als im entsprechenden Ester [12].

 Tabelle 1. Thermolyse der Verbindungen **1a**, **1b** und **1c**

| | Kontakt- dauer | Temp. [°C] | Umsatz [%] | Produkte | | | | | | | Andere | |
|-----------|-----------------------|---------------|---------------|----------|----|---|----|----|----|----|--------|----|
| | | | | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | | 9 |
| 1a | 0,5 s ^{a)} | 466 | 37 | 11 | 8 | 2 | 5 | 5 | - | 1 | 1 | 4 |
| | 0,5 s ^{a)} | 506 | 94 | 16 | 11 | 5 | 19 | 23 | - | 9 | 5 | 6 |
| | 8 Std. ^{b)} | 288 | 92 | 10 | 2 | 1 | 4 | 5 | 6 | 48 | 2 | 14 |
| 1b | 0,5 s ^{a)} | 405 | 63 | - | 14 | 1 | 1 | 1 | 10 | 25 | - | 11 |
| | 0,5 s ^{a)} | 448 | 97 | - | 29 | 6 | 7 | 13 | 1 | 23 | 1 | 17 |
| | 22 Std. ^{b)} | 200 | 91 | - | 5 | - | - | - | - | 20 | - | 8 |
| 1d | 0,5 s ^{a)} | 340 | 95 | - | 9 | - | - | 4 | 56 | 20 | - | 6 |
| | 1 Std. ^{b)} | 188 | 88 | - | - | - | - | - | 20 | 63 | - | 5 |

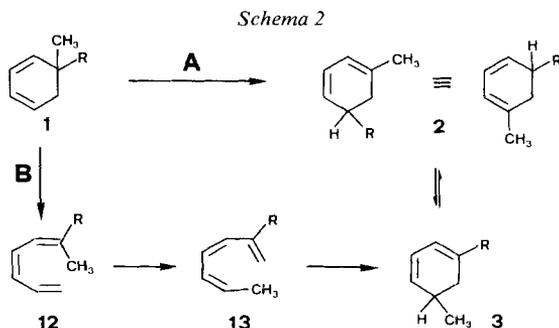
a) In der Gasphase, 12 Torr.

b) In Heptan.

So fanden sich denn auch im Pyrolysat von **1b** und **1d** ein grösserer Anteil der durchkonjugierten Isomeren **3** und **6**, die unter 1,5-H-Wanderung aus **2** hervorgegangen sind. Daneben traten aber auch die partiell konjugierten Carbonylverbindungen **7b** bzw. **7d** auf, welche wohl durch Enolisierung und Reprotonierung der Enolform in γ -Stellung zur Carbonylgruppe aus **2b** bzw. **2d** entstanden sind. Das zeigt, dass unter den Bedingungen der Thermolyse oder der Isolierung heterogene, katalysierte Prozesse nicht ganz auszuschliessen sind. Erwartungsgemäss traten derartige Folgereaktionen des Primärproduktes **2**, unter welche auch die Aromatisierung zu **8** zu zählen ist, bei den in Lösung durchgeführten Thermolyseversuchen mit längerer Reaktionsdauer stärker in Erscheinung als bei der Kurzzeitpyrolyse in der Gasphase. Neben den 1,3-disubstituierten Produkten fanden sich im Pyrolysat von **1a**, **1b** und **1c**, nicht aber in demjenigen des reaktivsten Vertreteres **1d**, wenig der entmethylierten Aromaten **9a**, **b** bzw. **c** sowie Spuren von Toluol. Das zeigt, dass für die Verbindungen **1** die Abspaltung der Methylgruppe und die der funktionellen Gruppe R die einzigen, allerdings unbedeutenden Konkurrenzreaktionen zur beschriebenen Skelettisomerisierung darstellen.

4. Reaktionsmechanismus. – Die beschriebene Skeittumlagerung der Cyclohexadiene **1a–1d** lässt sich als Konsequenz der erwarteten sigmatropen 1,5-Wanderung der funktionellen Gruppe R ansehen (Weg A in *Schema 2*). Eine an sich auch mögliche 1,5-Verschiebung der Methylgruppe schliessen wir angesichts der geringen Tendenz von Alkylgruppen zu sigmatroper Wanderung als Reaktionsweg für die Verbindungen **1** aus³).

Ein zweiter, für die Umlagerung von **1** in Betracht zu ziehender Reaktionsweg (Weg B in *Schema 2*) führt unter electrocyclischer Ringöffnung und 1,7-H-Verschiebung über die acyclischen Zwischenstufen **12** und **13**. Eine derartige, mehrstufige Reaktionssequenz ist seinerzeit von *Pines et al.* für die in der Hitze beobachtete Skelettisomerisierung von 5,5-Dialkyl-1,3-cyclohexadienen vorgeschlagen worden [16]⁴).



a) R = COOCH₃, b) R = COCH₃, c) R = COC₆H₅, d) R = CHO

³) In substituierten Cyclopentadienen beispielsweise, in welchen 1,5-H-Wanderungen sehr leicht eintreten [13], liegt die Aktivierungsenergie für die 1,5-Verschiebung einer Methylgruppe [14] um etwa 15 kcal/mol höher als für die Verschiebung einer Methoxycarbonylgruppe [15].

⁴) Vgl. nachfolgende Mitteilung [6].

Die zwei Reaktionswege unterscheiden sich darin, dass nach Durchlaufen des Weges B die Methylgruppe des Produktes nicht wie beim Weg A aus der Methylgruppe des Reaktanten **1**, sondern aus einem der Ring-C-Atome hervorgegangen ist. Zwischen den Reaktionswegen A und B sollte sich deshalb durch Isotopenmarkierung unterscheiden lassen. Ein solcher Versuch ist mit dem Ester **1a**, der am wenigsten reaktiven Verbindung unter den vier Cyclohexadienen **1a-d**, durchgeführt worden.

Durch reduktive Methylierung von Benzoesäure mittels [^{13}C]-Methyljodid wurde 1- ^{13}C -Methyl-2,4-cyclohexadiencarbonsäure erhalten und, wie oben erwähnt, in den Methylester [^{13}C]-**1a** übergeführt. Die zu 64% in der C-Methylgruppe markierte Verbindung [^{13}C]-**1a** wurde in der Gasphase bei 520°/12 Torr bei einer Kontaktdauer von ca. 0,5 s bzw. in Lösung 10 Std. bei 300° der Thermolyse unterworfen. Aus dem Pyrolysat wurde nach Aromatisierung mit Chloranil der gebildete 3-Methylbenzoesäuremethylester ([^{13}C]-**8a**) gas-chromatographisch abgetrennt und NMR.-spektroskopisch auf die ^{13}C -Verteilung in der Molekel untersucht.

Im ^1H -NMR.-Spektrum ist je ein Dublett für die ^{13}C -Satelliten der C-Methylgruppe bei 2,38 ppm ($J=127$ Hz) und für ein aromatisches Proton bei 7,85 ppm ($J=160$ Hz) zu erkennen. Die chemische Verschiebung des Zentrums der aromatischen Satelliten (7,85 ppm) zeigt, dass die ^{13}C -Markierung im Ring in *ortho*-Stellung zur Methoxycarbonylgruppe, d. h. an C(2) und/oder C(6), sitzt. Aus dem durch Integration ermittelten Flächenverhältnis der ^{13}C -Satelliten geht hervor, dass im 520°-Pyrolysat 75% der Molekeln in der C-Methylgruppe und 25% im aromatischen Ring markiert sind. Im Produkt der 300°-Thermolyse betragen die entsprechenden Markierungsanteile 86% in der Methylgruppe und 14% im Ring. Die ^{13}C -NMR.-spektroskopische Isotopenanalyse (s. Tab. 2) bestätigt und ergänzt das aus dem Protonenspektrum erhaltene Ergebnis. So sitzt der ^{13}C -Überschuss im aromatischen Ring fast ausschliesslich auf dem C(2). Im 520°-Pyrolysat tritt über-

Tabelle 2. Isotopenverteilung in [^{13}C]-**8a** aus dem Pyrolysat von [^{13}C]-**1a**

| C-Atom | ^{13}C -NMR. (δ) | | ^{13}C -Einbau [%] ^{c)} | |
|--------|------------------------------------|--------------------|---|---------------|
| | Ber. ^{a)} | Gef. ^{b)} | 520°, 1 s | 300°, 10 Std. |
| 1 | 130,2 | 130,4 | - | - |
| 2 | 130,2 | 129,9 | 24 | 14 |
| 3 | 137,2 | 138,1 | - | - |
| 4 | 133,5 | 133,5 | 0,5 | - |
| 5 | 128,2 | 128,3 | - | - |
| 6 | 126,6 | 126,6 | 0,5 | - |
| 3' | | 20,6 | 75 | 86 |
| 1' | | 166,6 | - | - |
| 1'' | | 51,4 | - | - |

^{a)} Aus den Daten für Benzoesäureäthylester und Substituentenkorrekturwerten berechnet nach [17].

^{b)} Zuordnung aufgrund eines Vergleiches mit dem partiell entkoppelten Spektrum und den berechneten δ -Werten.

^{c)} Durch Vergleich der Signalintensitäten im Spektrum markierter und unmarkierter Proben von **8a**; gemittelter Wert aus mehreren Spektren.

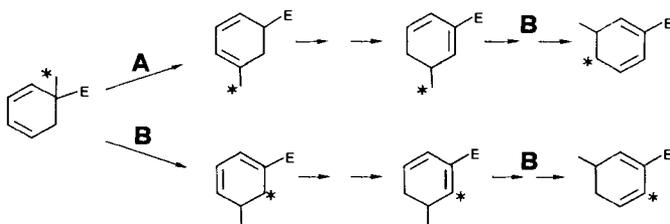
dies ein geringer, aber signifikanter Überschuss von je etwa 0,5% gegenüber dem natürlichen ^{13}C -Gehalt auf C(4) und C(6) auf.

Die ^{13}C -Verteilung in **8a** zeigt, dass vom Ester **1a** bei der Skelettlagerung beide in *Schema 2* skizzierten Reaktionswege A und B durchlaufen werden.

Die beim Hochtemperaturversuch nachweisbare, zusätzliche Markierung an C(4) und C(6) weist darauf hin, dass die nach A und B entstandenen Umlagerungsprodukte gemäss *Schema 3* nach Wanderung der Doppelbindungen im Ring unter 1,5-H-Verschiebung zu einem kleinen Anteil eine weitere Reaktionssequenz B durchlaufen können. Der Anteil der unter 1,5-Wanderung der Methoxycarbonylgruppe, d.h. der auf Weg A reagierenden Molekeln **1a** liegt beim 300°-Versuch in Heptanlösung mit 86% deutlich höher als beim 520°-Versuch in der Gasphase. Wir werten dies als Hinweis dafür, dass die 1,5-Wanderung nicht unter Dissoziation in freie Radikale abläuft, müssten diese doch in kondensierter Phase vermehrt durch das Lösungsmittel abgefangen werden und bei der langen Reaktionsdauer Folgereaktionen induzieren. Überdies müsste der Anteil der nach einem dissoziativen Mechanismus mit hoher Aktivierungsenergie reagierenden Molekeln bei zunehmender Temperatur zu- und nicht abnehmen. Es wäre denkbar, dass die 1,5-Wanderung der Methoxycarbonylgruppe in **1a** nicht in einem einzigen Schritt erfolgt, sondern das Ergebnis zweier konsekutiver 1,3-Verschiebungen darstellt⁵). Diese Möglichkeit liess sich ausschliessen, denn der Ester **10a**, der hierbei als Zwischenprodukt auftreten müsste, liefert bei 500° in der Gasphase nicht das gleiche, komplexe Produktgemisch wie **1a**, sondern wird wie andere 1,4-Cyclohexadiene [19] quantitativ zu **8a** dehydriert. Der isomere, geminal disubstituierte Ester **11** ist weniger reaktiv als **1a** oder **10a**, setzt sich bei der Gasphasenpyrolyse erst oberhalb 550° um und liefert dann ausschliesslich Toluol und Benzoesäuremethylester. Das zeigt, dass eine intramolekulare 1,3-Verschiebung der Estergruppe in **1a** ein ungünstiger Prozess ist, der nicht mit der Spaltung von C,C-Bindungen, geschweige denn mit der 1,5-Wanderung zu konkurrieren vermag.

Die Ketone **1b** und **1c** reagieren mehr als 100mal und der Aldehyd **1d** mehr als 1000mal so schnell wie der Ester **1a**. Die gegenüber dem Ester **1a** erhöhte Reaktivität der Verbindungen **1b**, **1c** und **1d** lässt sich nur aufgrund des sigmatropen Reaktionsweges A verstehen. Nur bei diesem ist nämlich die funktionelle Gruppe R im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Skelettlagerung direkt beteiligt. Wir

Schema 3



⁵) Ein solcher Reaktionsverlauf ist von *Berson & Salomon* in einem ähnlichen Beispiel in Betracht gezogen worden [18].

nehmen daher an, dass der mehrstufige Reaktionsweg B, der schon vom Ester **1a** nur zu 14–25% befolgt wird, bei den reaktiveren Verbindungen **1b**, **1c** und **1d** nicht in nennenswertem Ausmass am Reaktionsgeschehen beteiligt ist.

5. Kinetik. – Die unkatalysierte Skelettlagerung der Cyclohexadiene **1** wurde in der Gasphase nach der Durchflussmethode kinetisch untersucht. Als Reaktor diente ein von Stickstoff als Trägergas durchflossenes, im Luftbad thermostatisiertes, gewundenes Rohr aus silyliertem Pyrexglas. Das zu untersuchende Substrat wurde in verdünnter Lösung mit einem internen Standard durch ein Septum in den Reaktor eingespritzt. Zur Produktanalyse war dieser mittels einer geheizten Verbindung direkt mit einem Gas-Chromatographen gekoppelt (vgl. exper. Teil).

In *Tabelle 3* sind die erhaltenen kinetischen Daten zusammengestellt. Zum Vergleich sind auch die von *Van der Burg* [20] für die Gasphase bestimmten Werte für die 1,5-Wanderung von Wasserstoff in 5-Methyl-1,3-cyclohexadien (**1**, R = H) aufgeführt.

Aus den in der vorläufigen Mitteilung [7a] publizierten Aktivierungsparametern für die Isomerisierung von **1a**, **1b** und **1d** in Heptanlösung sind die in der zweitletzten Kolonne aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten für eine Temperatur von 300° errechnet worden. Diese stimmen gut mit den jetzt für die Gasphase ermittelten Werten überein. In Lösung verläuft die Isomerisierung um einen zwischen 1,2 und 1,5 liegenden Faktor schneller als in der Gasphase. Solche Unterschiede zwischen in Lösung und in der Gasphase bestimmten Geschwindigkeitskonstanten sind für unpolare, pericyclische Prozesse nicht ungewöhnlich (vgl. z. B. [21]). Die in der letzten Kolonne enthaltenen, relativen Geschwindigkeitskonstanten für die 1,5-Wanderung der Gruppen R entsprechen den Wanderungstendenzen dieser Gruppen¹⁾. Sie stellen ein Mass für die Fähigkeit dieser Gruppen dar, sich an sigmatropen 1,5-Verschiebungen zu beteiligen.

Tabelle 3. Kinetische Daten für die Isomerisierung der Cyclohexadiene **1** in der Gasphase

| | R | Temp. [°C] | E_a [kcal mol ⁻¹] | log A | $k^{300^\circ} \cdot 10^4$ [s ⁻¹] | $k_{rel}^{300^\circ a)}$ | |
|----------------|---------------------------------|------------|---------------------------------|-------|---|--------------------------|-------------------|
| 1a | COOCH ₃ | 330–420 | 44,1 | 13,0 | 1,53 | (1,75) ^{c)} | 1,0 ^{b)} |
| 1b | COCH ₃ | 220–320 | 35,8 | 11,9 | 177 | (258) ^{c)} | 138 |
| 1c | COC ₆ H ₅ | 240–330 | 36,5 | 12,6 | 481 | | 380 |
| 1d | CHO | 200–280 | 32,4 | 11,9 | 3510 | (4780) ^{c)} | 2740 |
| 1e [19] | H | 300–360 | 35,2 | 11,2 | 60 | | 47 |

^{a)} Entspricht der Wanderungstendenz der Gruppe R gegenüber sigmatroper 1,5-Verschiebung.

^{b)} Korrigiert um den Anteil der nach B (s. *Schema 2*) reagierenden Molekeln.

^{c)} Aus den Aktivierungsparametern für die Isomerisierung in Heptanlösung [7a] auf eine Temperatur von 300° extrapolierte *k*-Wert.

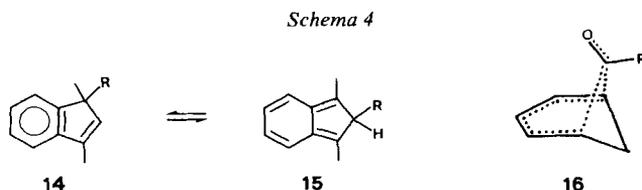
6. Diskussion. – Wasserstoff nimmt, was die Anzahl bekannter Beispiele sigmatroper 1,5-Wanderung anbetrifft, eine Sonderstellung ein. Die Molekeln, bei welchen funktionelle Gruppen, die am Grundkörper durch eine C,C-Bindung haften, eine sigmatrope 1,5-Verschiebung eingehen, sind sehr viel weniger zahl-

reich⁶⁾. So zeigen Alkylgruppen in dieser Beziehung nur eine geringe Reaktivität und auch Arylgruppen treten meist erst bei hoher Temperatur als wandernde Gruppen in Erscheinung. Im Gegensatz dazu scheinen andere funktionelle Gruppen mit dreibindigem C-Atom am wandernden Zentrum gegenüber sigma-troper Verschiebung recht reaktiv zu sein.

Unsere Untersuchung an den substituierten Cyclohexadienen **1** dokumentiert quantitativ, dass Acylgruppen, je nach der Natur des Restes R, in ihrer Wanderungstendenz das H-Atom weit übertreffen können. Die von uns gefundenen Wanderungstendenzen für Acylgruppen umfassen mehr als drei Zehnerpotenzen. Zur gleichen Reaktivitätssequenz, $\text{CHO} > \text{COC}_6\text{H}_5 > \text{COCH}_3 > \text{H} > \text{COOCH}_3$, sind auch Jones *et al.* [23] aufgrund einer kinetischen Untersuchung der Racemisierung optisch aktiver 1,1,3-trisubstituierter Indene **14** gelangt. Die Racemisierung dieser Verbindungen erfolgt nämlich unter sigma-troper 1,5-(1,2-)Wanderung der funktionellen Gruppe COR über die Stufe des reaktiven Isoindens **15**.

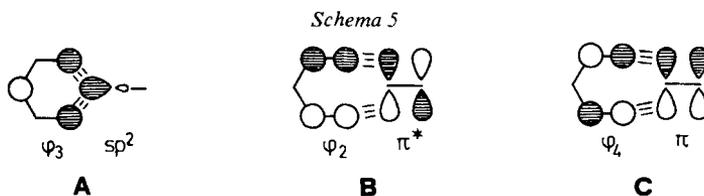
Unter den Acylgruppen zeigt die Formylgruppe die grösste⁷⁾ und die Methoxycarbonylgruppe die kleinste Wanderungstendenz gegenüber sigma-troper 1,5-Verschiebung. Das heisst, dass die Wanderungstendenz der Acylgruppen mit der Tendenz zur Addition von Nucleophilen an das Carbonyl-C-Atom, oder, was auf dasselbe hinausläuft, mit zunehmender Elektronenaffinität bzw. abnehmender π^* -Orbitalenergie [26] der Carbonyldoppelbindung, parallel geht.

Im Übergangszustand **16** der sigma-troper Verschiebung steht das sich ablösende C-Atom der wandernden Gruppe mit den C-Atomen 1 und 5 des stationären Pentadienylsystems in bindender Wechselwirkung. Es ist daher einleuchtend, dass dieser Übergangszustand im Falle der Acylwanderung um so leichter erreicht wird, je leichter das Carbonyl-C-Atom seine Bindigkeit von drei auf vier zu erweitern vermag. Dieses qualitative Bild erklärt auch die kleine Reaktivität von Alkylgruppen gegenüber sigma-troper Verschiebung als Folge der geringen Tendenz des sp^3 -C-Atoms seine Bindigkeit im bicyclischen Übergangszustand **16** von vier auf fünf zu erhöhen. Auch die sehr hohe Wanderungstendenz gesättigter Gruppen mit Zentralatomen aus höheren Perioden wie Silicium, Germanium oder Zinn [22] ist verständlich, können diese Elemente doch ihre Bindigkeit leicht erhöhen unter Beteiligung leerer d-Orbitale.



6) Für eine Zusammenstellung 1,j-sigmatroper Reaktionen mit Wasserstoff und anderen wandernden Gruppen siehe [22].

7) Die Reaktivität der Formylgruppe ist so gross, dass diese Gruppe in 5-Formyl-1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadien bei 0° eine auf der NMR.-Zeitskala schnelle 1,5-(1,2-) Wanderung eingeht [24]. Bei der entsprechenden Acetylverbindung tritt eine rasche Acylwanderung erst unter Katalyse durch AlCl_3 ein [25].



Im qualitativen MO-Modell lässt sich der Übergangszustand der 1,5-Acyl-Wanderung beschreiben als Komplex eines Pentadienylradikals in Wechselwirkung mit einem Acylradikal (Schema 5). Die Wechselwirkung zwischen den beiden je einfach besetzten Grenzorbitalen beider Komponenten, ϕ_3 der Pentadienyl- und sp^2 der Acylgruppe gemäss A in Schema 5, ist bindend zwischen C(1), C(5) und dem wandernden Zentrum. Dies kommt im Experiment in der Bevorzugung der 1,5- vor der 1,3-Verschiebung zum Ausdruck. Die Reaktivitätsunterschiede zwischen den verschiedenen Acylgruppen lassen sich, wie auch von anderer Seite vorgeschlagen [23] [27], als Folge einer Wechselwirkung zweiter Ordnung (*subadjacent orbital control* [28]) verstehen. Hierbei ist mit einer Stabilisierung des besetzten Pentadienylorbitals ϕ_2 durch das leere π^* -Orbital der Carbonylgruppe gemäss B in Schema 4 und/oder des besetzten Carbonyl- π -Orbitals durch das unbesetzte Pentadienyl-Orbital ϕ_4 gemäss C in Schema 5 zu rechnen. Das Experiment zeigt, dass die erste Art der Wechselwirkung (B) die entscheidende ist, denn nur bei dieser geht eine Erniedrigung des π^* -Orbitalenergieniveaus mit einer Stabilisierung des Übergangszustandes und damit einer Erhöhung der Wanderungstendenz parallel.

Die vorliegende Arbeit wurde unterstützt durch den Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung sowie durch einen Beitrag der Firma Ciba-Geigy AG. P. F. dankt der Firma Sandoz und R. D. dem Stipendienfonds der Basler Chemischen Industrie für ein Stipendium.

Experimenteller Teil

1. Allgemeines. - Die Smp. wurden auf dem Koflerblock bestimmt und sind korrigiert. Mikroanalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium unseres Instituts durch Herrn E. Thommen durchgeführt. Die ^{13}C -NMR.-Spektren wurden im Spektrollaboratorium unseres Instituts durch Herrn K. Aegerter auf einem Bruker WH-90 FT-Spektrometer aufgenommen. Die Angaben bei den spektralen Daten bedeuten: UV.: λ_{max} in nm (ϵ); IR.: cm^{-1} ; NMR.: δ -Werte in ppm, Kopplungskonstanten J in Hz, die Buchstaben s , d , t , q , m , br . stehen für Singulett, Dublett, Triplett, Quadruplett, Multiplett und breit. MS.: m/e (rel. Intensität in %).

Für gas-chromatographische Analysen wurden Stahl-Kapillar-Kolonnen $50 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm}$ mit Castorwax als stationärer Phase (Kolonne A) und Glaskolonnen $2 \text{ m} \times 3 \text{ mm}$ mit 3% Carbowax 20 M (Kolonne B) bzw. 3% SE 30 (Kolonne C) auf Chromosorb WAW DMCS verwendet. Für präparative Trennung diente eine Kolonne $15 \text{ m} \times 7 \text{ mm}$ mit 8% Polyphenyläther auf Chromosorb WAW (Kolonne D). RI bedeutet Retentionsindex nach Kovats [29] auf Kolonne A.

2. Herstellung der untersuchten Verbindungen. - 2.1. 1-Methyl-2,5-cyclohexadiencarbonsäuremethylester (11a). Die Lösung von 110 g (0,8 mol) 1-Methyl-2,5-cyclohexadiencarbonsäure (Smp. $32\text{--}36^\circ$, erhalten durch reduktive Methylierung von Benzoesäure nach [30]) in 400 ml 2N NaOH in Methanol/Wasser 1:1 wurden mit 300 g Methyljodid und soviel THF (330 ml) versetzt, bis eine homogene Lösung vorlag. Nach 22 Std. Erhitzen unter Rückfluss wurde Wasser zugegeben und mehr-

mals ausgeäthert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaHCO_3 -Lösung und Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Der Rückstand lieferte nach Destillation 105 g **11a** als farbloses Öl vom Sdp. 70–75°/12 Torr (Sdp. nach [31]: 85–86°/18 Torr). - Spektraldaten s. *Tabelle 4*. - MS. (75 eV): 152 (1,4, M^+), 93 (100), 92 (26), 91 (50), 77 (45), 65 (9), 51 (10).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$ (152,17) Ber. C 71,02 H 7,95% Gef. C 70,80 H 7,68%

2.2. *1-Methyl-2,4-cyclohexadiencarbonsäure-methylester (1a)*. Unter N_2 wurden 5,3 g (42 mmol) 4-Chlortoluol und 1,9 g (83 mmol) Natrium bei 100° reagieren gelassen [8]. Zum entstandenen schwarzen Brei von *p*-Tolylnatrium wurde unter Rühren innert 15 Min. 105 g **11a** getropft. Nach 10 Min. bei 160° wurde abgekühlt, in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Nach GC. (Kolonne B) enthielt das Rohprodukt **1a** (84%) und **11a** (16%). Fraktionierte Destillation über eine 100-cm-Drehbandkolonne lieferte bei 66–67°/12 Torr 49,1 g (43%) **1a** als farbloses, gas-chromatographisch einheitliches Öl. Dieses war identisch mit Material, das nach [32] aus 1-Methyl-cyclohex-3-encarbonsäure durch Bromierung und Dehydrobromierung erhalten worden war (spektrale Daten s. *Tab. 4*). Eine zweite Fraktion, 8,3 g farbloses Öl vom Sdp. 71–72°/12 Torr, bestand nach GC. (Kolonne B) aus **1a** (10%) und **11a** (90%).

2.3. *1-[^{13}C]-Methyl-2,4-cyclohexadiencarbonsäure-methylester ([^{13}C]-1a)*. Benzoesäure (0,86 g) wurde mit [^{13}C]-Methyljodid (1,08 g, 64,4% ^{13}C) reaktiv alkyliert und wie unter 2.1 und 2.2 beschrieben in **1a** übergeführt, nur dass das Produkt nicht über eine Drehbandkolonne fraktioniert, sondern bei 60–90°/12 Torr im Kugelrohr destilliert wurde. Es wurden 0,59 g farbloses Öl erhalten. Zusammensetzung nach GC. (Kolonne A): ([^{13}C]-**1a**), (61%), [^{13}C]-**11a** (22%), Benzoesäuremethylester (15%), 4-Chlortoluol (2%).

2.4. *5-Methyl- und 3-Methyl-1,5-cyclohexadiencarbonsäure-methylester. (5a bzw. 4a)*. Beim Umsetzen von Pentadiensäuremethylester mit dem Pyrolidinoamin von Propionaldehyd nach [33] wurde ein Gemisch von **4a** (40%) und **5a** (60%) erhalten, aus welchem durch GC. (Kolonne D) **4a** bzw. **5a** in angereicherter Form abgetrennt wurde. Spektraldaten s. *Tabelle 4*.

2.5. *3-Methyl-2,5-cyclohexadiencarbonsäure-methylester (10a)*. Wurde durch Birch-Reduktion von *m*-Toluylsäure nach [30] und durch Veresterung des Reaktionsproduktes mit Diazomethan erhalten. Farbloses Öl vom Sdp. 87–89°/14 Torr. Spektraldaten s. *Tabelle 4*.

Tabelle 4. *Spektrale Daten der Methylcyclohexadiencarbonsäure-methylester*

| | R _I . ^{a)} | IR. cm ⁻¹ | ¹ H-NMR. (δ -Werte (J) ^{b)}) | | | Vinyl-H |
|------------|--------------------------------|-------------------------|---|------------------|---|---|
| | | | H ₃ C-C | OCH ₃ | gesättigte CH | |
| 1a | 1158 | 1732 | 1,23 <i>s</i> | 3,64 | 1,16 <i>d</i> × <i>d</i> (18 und 4) 1,72 <i>br. d</i> (18) | 5,6–5,9 <i>m</i> |
| 2a | 1153 | 1735 | 1,83 <i>br. s</i> | 3,68 | 2,1–2,5 <i>m</i> , 2 H 3,0–3,4 <i>m</i> , 1 H | 5,4–5,9 <i>m</i> |
| 3a | 1291 | 1709 | 1,08 <i>d</i> (7) | 3,68 | 3,1–3,7 <i>m</i> | 5,9 <i>m</i> , 2 H 6,8 <i>m</i> , 1 H |
| 4a | 1307 | 1719 | 1,13 <i>d</i> (7) | 3,70 | 2,8–3,6 <i>m</i> | 5,78 <i>d</i> × <i>t</i> (9 und 4) 6,30 <i>br. d</i> (9) 6,67 <i>d</i> (4) |
| 5a | 1369 | 1717 | 1,84 <i>d</i> (2) | 3,68 | 3,1–3,4 <i>m</i> | 6,07 <i>m</i> 6,66 <i>br. t</i> (5) |
| 6a | 1338 | 1710 | 1,84 <i>br. s</i> | 3,69 | 3,0–3,5 <i>m</i> | 5,72 <i>m</i> , 1 H 6,77 <i>m</i> , 1 H |
| 10a | 1178 | 1730 | 1,27 <i>s</i> | 3,61 | 2,62 <i>t</i> (1) | 5,69 <i>br. s</i> |
| 9a | 1290 | 1732 | 1,75 <i>br. s</i> | 3,62 | 2,50 <i>br. s</i> 2,64 <i>br. s</i> | 5,5 <i>br. s</i> , 1 H 5,8 <i>m</i> , 1 H |

^{a)} GC.-Retentionsindex nach Kovats [29] bei 120°, Kolonne A.

^{b)} Die Integralwerte stimmen, wo nicht angegeben, mit der Anzahl der aufgrund der Strukturformel zu erwartenden H-Atome überein.

2.6. (1-Methyl-2,4-cyclohexadienyl)-phenyl-ke-ton (**1c**). Eine Suspension von 4,2 g (0,18 mol) Natriumhydrid in 150 ml abs. THF wurde bei RT. innert 30 Min. mit einer Lösung von 28,0 g (0,17 mol) *a*-Formylpropiophenon (Smp. 118–119° [34]) in 200 ml THF versetzt. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde mit 75,0 g (0,19 mol) festem (1,3-Butadien-1-yl)-triphenylphosphoniumbromid (Smp. 173–175°, [35]) versetzt und 20 Std. weitergerührt. Vom dunkeln Niederschlag wurde abfiltriert, das Filtrat i.V. auf die Hälfte eingengt und in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit 2N NaOH und mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Destillation des Rückstandes über eine 10-cm-Vigreuxkolonne ergab 12,1 g (35%) **1c** als farbloses Öl vom Sdp. 78–81°/0,1 Torr. - UV. (C₂H₅OH): 245 (11600), 270 (4000) Schulter. - IR. (Film): 1680, 1600, 705, 690. - ¹H-NMR. (CDCl₃): 1,38 (s, 3 H, H₃C-C(1)); 2,19 (d × d, J = 18 und 4, 1 H) und 3,08 (d, J = 18, 1 H, H₂C(6)); 5,6–6,1 (m, 4 H, Vinyl-H); 7,2–7,5 (m, 3 H) und 7,8–8,1 (m, 2 H, arom. H).

C₁₄H₁₄O (198,27) Ber. C 84,81 H 7,12% Gef. C 85,06 H 7,34%

2.7. (1-Methyl-2,4-cyclohexadienyl)-methyl-ke-ton (**1b**). - a) Aus (1-Methylcyclohex-4-en-1-yl)-methyl-ke-ton. Die Lösung von 8,0 g (58 mmol) (1-Methylcyclohex-4-en-1-yl)-methyl-ke-ton⁸⁾ in 80 ml CCl₄ wurde mit 10,7 g (60 mmol) *N*-Bromsuccinimid und 3 mg Dibenzoylperoxyd versetzt und 30 Min. unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde vom Succinimid abfiltriert, das Filtrat mit ges. NaHCO₃-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und bei 20°/12 Torr eingedampft. Der Rückstand wurde 30 Min. mit 15 g Diäthylanilin auf 140° erhitzt. Das Gemisch wurde zwischen Wasser und Äther verteilt, die organische Phase mehrmals mit 2N HCl und mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Destillation des Rückstandes lieferte 4,1 g Keton **1b** vom Sdp. 68–69°/12 Torr als farbloses Öl. Spektraldaten s. Tabelle 5.

C₉H₁₂O (136,19) Ber. C 79,37 H 8,88% Gef. C 79,25 H 8,99%

Dinitrophenylhydrazon: Aus Alkohol hellgelbe Nadeln vom Smp. 109–110°.

C₁₅H₁₆N₄O₄ (316,31) Ber. C 56,96 H 5,10% Gef. C 56,77 H 5,14%

b) Aus **1a**. Die Lösung von 100 g (590 mmol) LiI · 2 H₂O und 15,0 g (99 mmol) **1a** in 200 ml Dimethylformamid wurde unter Zusatz von 0,1 g Hydrochinon 9 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Zugabe von 150 ml H₂O wurde mit konz. Salzsäure sauer gestellt, ausgeäthert und die Ätherphase mit ges. NaHCO₃-Lösung extrahiert. Die wässrige Phase wurde angesäuert und mit Äther ausgezogen, die Ätherphase mit H₂O gewaschen, getrocknet und eingedampft. Umkristallisation des Rückstandes

Tabelle 5. Spektrale Daten der (Methylcyclohexadiene)-methyl-ke-tone

| | RI. ^{a)} | UV. λ _{max} (ε) | IR. cm ⁻¹ | ¹ H-NMR. (δ(J) ^{b)}) | | | |
|-----------|-------------------|-----------------------------|-------------------------|---|--------------------|--|-------------------------------|
| | | | | H ₃ C-C | CH ₃ CO | gesättigte CH | Vinyl-H |
| 1b | 1162 | 258 (4040) | 1707 | 1,15 s | 2,08 | 2,04 d × d (18 und 2) 2,78 d × d (18 und 4) | 5,6–6,0 m |
| 3b | 1287 | 300 (ca. 6000) | 1659 | 1,09 d (7) | 2,25 | 2,0–2,7 m | 6,0 m, 2 H 6,75 br. s, 1 H |
| 6b | 1331 | 306 (ca. 6000) | 1659 | 1,85 d (2) | 2,26 | 2,3 m | 5,82 br. s 6,62 s |
| 5b | 1359 | | 1665 | 1,84 br. s | 2,30 | 2,0–2,5 m | 6,24 br. s 6,70 t (5) |
| 7b | 1369 | 250 (1300) | 1665 | 1,72 s | 2,32 | 2,5–3,1 m | 5,36 br. s 6,87 br. s |

a) GC.-Retentionsindex nach Kovats [29] bei 120° (Kolonne A).

b) Die Integralwerte stimmen, wo nicht angegeben, mit der Anzahl der nach der Strukturformel zu erwartenden H-Atome überein.

8) Dieses Produkt wurde nach [36] aus dem entsprechenden Sek.-Alkohol erhalten, nur dass zur Oxydation nicht CuO, sondern CrO₃/H₂SO₄ in Aceton verwendet wurde: Sdp. 70–72°/12 Torr.

aus 50 ml Pentan bei -100° lieferte 9,7 g (71%) 1-Methyl-2,4-cyclohexadiencarbonsäure (**1**, $R = COOH$) vom Smp. $58-63^{\circ}$ (Smp. nach [37]: $61-63^{\circ}$). Dieses Produkt wurde in 100 ml abs. Äther gelöst und bei -30° unter N_2 mit 180 ml 0,9N CH_3Li in Äther versetzt. Nach 7 Std. Stehenlassen bei -30° wurde hydrolysiert, die Ätherphase mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Destillation des Rückstandes über eine 10-cm-Vigreuxkolonne ergab 5,6 g (42%) **1b** als farbloses Öl vom Sdp. $66-67^{\circ}/14$ Torr.

c) Aus 3-Formylbutan-2-on nach [9]. Die durch Kondensation von 2-Butanon und Äthylformiat mit Natriumäthylat in abs. Äther entstehende Suspension des Natriumsalzes von 3-Formylbutan-2-on wurde abfiltriert, mit Äther gewaschen, getrocknet und nach 2,5 mit (1,3-Butadienyl)-triphenylphosphoniumbromid umgesetzt. Hierbei entstand **1b** in einer Ausbeute von 37%.

2.8. 1-Methyl-2,4-cyclohexadiencarbaldehyd (**1d**). Farbloses Öl vom Sdp. $50-52^{\circ}/12$ Torr (erhalten nach [1b], ebenso die anderen, zum Vergleich hergestellten 3-Methylcyclohexadiencarbaldehyde).

3. Beispiele für Thermolyseversuche. – 3.1. *Thermolyse des Esters 1a*. Durch ein senkrecht montiertes, mit Glaswolle gefülltes und elektrisch geheiztes Pyrexrohr ($38\text{ cm} \times 1,5\text{ cm}$) wurden unter N_2 2,34 g Ester bei 12 Torr destilliert. In der auf -78° gekühlten Vorlage wurden 2,27 g gelbes, öliges Pyrolysat aufgefangen, das gas-chromatographisch (Kolonne D) aufgetrennt wurde. Die erste Fraktion bestand aus Benzoesäuremethylester (RI 1251) und **2a** (RI 1253) im Verhältnis 2:3. Die Fraktionen 2-6 enthielten die Produkte **3a** (RI 1291), **4a** (RI 1307), **6a** (RI 1338), **8a** (RI 1361) und **5a** (RI 1369) in je 75-85proz. Anreicherung (Spektraldaten s. Tab. 4).

3.2. *Thermolyse des Ketons 1b*. Aus 1,55 g **1b** resultierten bei der Thermolyse bei $448^{\circ}/12$ Torr 1,11 g Pyrolysat (Zusammensetzung s. Tab. 1), das gas-chromatographisch (Kolonne D) aufgetrennt wurde. Die folgenden Produkte liessen sich je in 80-90proz. Anreicherung abtrennen: **3b** (RI 1287), **6b** (RI 1331), **8b** (RI 1348) und **7b** (RI 1369). Eine weitere Fraktion enthielt **7b** (70%) neben **5b** (30%, RI 1359). Spektraldaten s. Tabelle 5.

3.3. *Thermolyse des Ketons 1c in Heptan*. Die Lösung von 1,0 g **1c** und 0,1 g Hydrochinon in 10 ml Heptan wurde im Bombenrohr 14 Std. auf 215° erhitzt (Umsatz nach GC. (Kolonne A): 99%). Vom Hydrochinon wurde abfiltriert, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand nach 3,5 mit Chloranil behandelt. Nach dem GC. (Kolonne A) enthielt das Reaktionsgemisch: **1c** (1%, RI 1764), Benzophenon (2%, RI 1851), 3-Methylbenzophenon (**8c**) (82%, RI 1944) und mindestens 10 weitere, unbekannte Produkte (zusammen 15%). Abdampfen des Lösungsmittels und Desüllation des Rückstandes im Kugelrohr bei $80-130^{\circ}/12$ Torr lieferten 0,7 g **8c** als farbloses Öl. Dinitrophenylhydrazon: Aus Äthanol/Essigester rote Plättchen, Smp. und Misch-Smp. $218-220^{\circ}$

3.4. *Thermolyse des Aldehyds 1d*. Durch das Thermolyserohr wurden 31 mg **1d** bei $340^{\circ}/12$ Torr destilliert. Das in der Vorlage aufgefangene Pyrolysat ergab nach Destillation im Kugelrohr bei $50-60^{\circ}/12$ Torr 23 mg farbloses Öl. Die in Tabelle 1 angegebene Zusammensetzung basiert auf einem Vergleich der gas-chromatographischen Retentionsindices (Kolonne A) der Komponenten und der im 1H -NMR.-Spektrum des Gemisches erkennbaren Formylsignale zwischen 9-10 ppm mit den Daten der in früheren Versuchen [1b] hergestellten bzw. isolierten Formylmethylcyclohexadiene.

3.5. *Dehydrierung der Thermolysegemische*. Eine 3proz. Lösung des Gemisches in Toluol oder Benzol wurde mit einem 2fachen Überschuss an Chloranil 15 Std. unter Rückfluss gehalten. Nach dem Abkühlen wurde filtriert und das Filtrat gas-chromatographisch (Kolonne A) untersucht.

5. Kinetische Messungen. – 5.1. *Beschreibung des Durchflussreaktors*. Kinetische Messungen in der Gasphase wurden in Durchflussreaktoren im N_2 -Strom durchgeführt. Als Reaktoren fanden spiralförmig gewundene Pyrexglasrohre folgender Dimension Verwendung: a) $4,3\text{ m} \times 8\text{ mm}$ (196,1 ml); b) $4,2\text{ m} \times 3\text{ mm}$ (33,8 ml); c) $1,4\text{ m} \times 3\text{ mm}$ (10,3 ml). Diese wurden in einem thermostatisierten, mit einer Umwälzpumpe versehenen Luftbad erwärmt (Temperaturkonstanz $\pm 1^{\circ}$). Substrat und interner Standard wurden in verdünnter Lösung durch ein Septum in den von N_2 durchströmten Reaktor eingespritzt. Dieser war durch ein geheiztes V2A-Stahlrohr (i.D. 1 mm) direkt mit dem Injektor des Gaschromatographen gekoppelt. Bei dem für die gas-chromatographische Analyse (Kolonne B und C) geeigneten Gasfluss von $15-30\text{ ml Min.}^{-1}$ liess sich die Kontaktdauer zwischen 10 und 400 s variieren (Unsicherheit: $\pm 1\text{ s}$). Durch elektronische Integration der GC.-Signalflächen von Reaktant und internem Standard wurde der Umsatz ermittelt. Aus Kontaktdauer und Umsatz sind die in Tabelle 6

Tabelle 6. Kinetische Daten der Thermolyse von **1b**

| Reaktor | Temp. [°C] | Kontaktdauer [s] | Umsatz [%] | $k \cdot 10^3$ [s ⁻¹] |
|-------------|---------------|---------------------|---------------|--------------------------------------|
| a) 196,1 ml | 243,1 | 339,1 | 17,7 | 0,575 |
| | 243,3 | 339,0 | 17,2 | 0,558 |
| | 249,7 | 334,8 | 26,0 | 0,899 |
| | 250,2 | 334,5 | 26,7 | 0,930 |
| | 257,8 | 329,7 | 40,5 | 1,57 |
| | 258,0 | 329,6 | 40,5 | 1,57 |
| b) 33,8 ml | 266,7 | 58,1 | 14,9 | 2,77 |
| | 266,8 | 58,1 | 14,8 | 2,75 |
| | 272,1 | 57,6 | 18,6 | 3,57 |
| | 273,6 | 57,4 | 19,7 | 3,82 |
| | 281,5 | 56,6 | 31,1 | 6,57 |
| | 282,5 | 56,5 | 32,4 | 6,93 |
| | 282,8 | 56,5 | 32,5 | 6,97 |
| | 287,6 | 56,0 | 40,5 | 9,28 |
| | 292,6 | 55,5 | 48,9 | 12,1 |
| | 295,2 | 55,2 | 53,3 | 13,8 |
| | 301,8 | 54,6 | 66,2 | 19,9 |
| | 303,4 | 54,5 | 69,5 | 21,8 |
| | 303,8 | 54,4 | 68,3 | 21,1 |
| 311,2 | 53,7 | 82,1 | 32,0 | |
| c) 10,3 ml | 317,9 | 19,3 | 60,5 | 48,3 |
| | 318,3 | 19,2 | 63,0 | 51,7 |
| | 318,4 | 19,2 | 63,1 | 51,8 |
| | 326,5 | 19,0 | 75,9 | 75,0 |
| | 326,5 | 19,0 | 76,8 | 77,1 |
| | 326,7 | 19,0 | 76,7 | 76,0 |
| | 331,8 | 18,8 | 83,2 | 94,8 |
| | 332,8 | 18,8 | 84,5 | 99,3 |
| | 334,0 | 18,7 | 85,8 | 104 |

aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung nach der Formel $k = (\ln c_0 - \ln c_t) \cdot t^{-1}$ ($t = \text{Kontaktdauer}$)⁹⁾ berechnet worden.

Repräsentative Ergebnisse für die kinetische Untersuchung der Verbindung **1b** sind in *Tabelle 6* aufgeführt. Als interner Standard diente Decan. Es wurden ca. 1proz. Lösungen von **1b** und internem Standard in CS₂ verwendet.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) *P. Schiess & P. Fünfschilling*, *Tetrahedron Lett.* 1972, 5191; b) *Helv. Chim. Acta* 59, 1745 (1976).
 [2] *M. Stiles & R. P. Mayer*, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 1497 (1959).
 [3] *Y. Pocker*, 'Wagner-Meerwein and Pinacolic Rearrangements', in *P. De Mayo* ed. 'Molecular Rearrangements' I, S. 22, Interscience, New York 1963.
 [4] *J. N. Marx, J. C. Argyle & L. R. Norman*, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 2121 (1974).

⁹⁾ Diese Beziehung gilt nur für den Fall einer «plug flow»-Charakteristik des Reaktors, d. h. wenn alle Moleküle gleich lang im Reaktor verweilen. Diese Voraussetzung ist in der beschriebenen Apparatur angenähert erfüllt, denn im *Arrhenius*-Diagramm ergeben die k -Werte keine Krümmung, wie bei einem Anteil an «tank flow»-Charakteristik zu erwarten wäre [38].

- [5] Z. Dillenberger, H. Schmid & H.J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* 61, 1856 (1978).
- [6] P. Schiess & R. Dinkel, *Helv. Chim. Acta* 64, 801 (1981).
- [7] a) P. Schiess & P. Fünfschilling, *Tetrahedron Lett.* 1972, 1595; b) P. Schiess & R. Dinkel, *Tetrahedron Lett.* 1975, 2503.
- [8] H. Pines, J.A. Vesely & V.N. Ipatieff, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 347 (1955).
- [9] P.L. Fuchs, *Tetrahedron Lett.* 1974, 4055.
- [10] F. Elsinger, J. Schreiber & A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* 43, 113 (1960).
- [11] I. Alfaro, W. Ashton, K.L. Rabone & N.A.J. Rogers, *Tetrahedron* 30, 559 (1974).
- [12] C.K. Ingold, *Ann. Rep. Prog. Chem.* 24, 109 (1927).
- [13] W.R. Roth, *Tetrahedron Lett.* 1964, 1009; S. McLean, C.J. Webster & R.J.D. Rutherford, *Can. J. Chem.* 47, 1555 (1969).
- [14] J.W. de Haan & H. Kloosterziel, *Recl. Trav. Chim. Pays Bas* 87, 298 (1968); M.R. Willcott & I.M. Rathburn, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 938 (1974).
- [15] P. Schmidt, R.W. Hoffmann & J. Backes, *Angew. Chem.* 84, 534 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed.* 11, 513 (1972).
- [16] H. Pines & R.H. Kozlowski, *J. Am. Chem. Soc.* 78, 3776 (1956).
- [17] G.C. Levy & G.L. Nelson, 'Carbon-13 NMR. for organic Chemists', S. 81, Wiley-Interscience, New York 1972.
- [18] J.A. Berson & R.G. Salomon, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 4620 (1971).
- [19] I. Fleming & E. Wildsmith, *Chem. Commun.* 1970, 223; H.M. Frey & D.H. Lister, *J. Chem. Soc. A* 1967, 509, 1800.
- [20] P. Van der Burg, Dissertation, Leiden 1970.
- [21] K.W. Egger, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 3688 (1967).
- [22] C.W. Spangler, *Chem. Rev.* 76, 187 (1976).
- [23] D.J. Field, D.W. Jones & G. Kneen, *J. Chem. Soc. Perkin I*, 1978, 1050; D.J. Field & D.W. Jones, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 688; *J. Chem. Soc. Perkin I*, 1980, 714.
- [24] R.J. Bushby & D.W. Jones, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 688.
- [25] R.F. Childs & M. Zeya, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 6418 (1974); M. Zeya & R.F. Childs, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 289 (1972).
- [26] O. Eisenstein, J.M. Lefour & C. Minot, *Tetrahedron Lett.* 1976, 1681.
- [27] M.F. Semmelhack, H.N. Weller & J. Clardy, *J. Org. Chem.* 43, 3791 (1978).
- [28] J.A. Berson & L. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 8917 (1972); J.A. Berson, *Acc. Chem. Res.* 5, 406 (1972).
- [29] A. Wehrli & E. Kovats, *Helv. Chim. Acta* 42, 2709 (1959).
- [30] H. van Bekkum, C.B. van den Bosch, G. van Minnenpathuis, J.C. de Mos & A.M. van Wijk, *Recl. Trav. Chim. Pays Bas* 90, 137 (1971).
- [31] H.O. House, R.C. Strickland & E.J. Zaiko, *J. Org. Chem.* 41, 2401 (1976).
- [32] J. Wolinsky, R. Novak & R. Vasileff, *J. Org. Chem.* 29, 3596 (1964).
- [33] G.A. Berchthold, J. Ciabattoni & A.A. Tunick, *J. Org. Chem.* 30, 3679 (1965).
- [34] L.I. Smith & V.A. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc.* 71, 2671 (1949).
- [35] J.A. Ford & C.V. Wilson, *J. Org. Chem.* 26, 1433 (1961).
- [36] H. Pines & H.E. Eschinazi, *J. Am. Chem. Soc.* 78, 5950 (1956).
- [37] E. Wenkert, B. Bakuzis, R.J. Baumgarten, C.L. Leicht & H.P. Schenk, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 3208 (1971).
- [38] A. Tinkelenberg, *J. Chromatogr. Sci.* 1970, 721.