

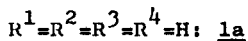
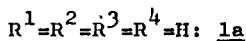
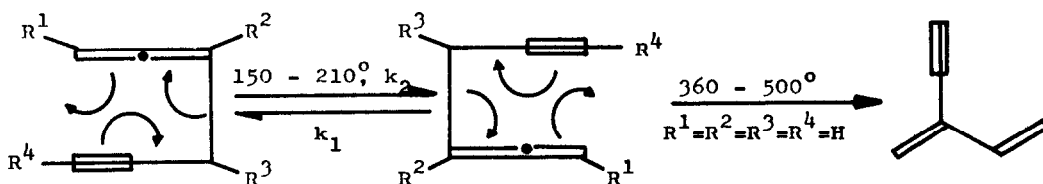
THERMISCHE ISOMERISIERUNGEN, IV <sup>1)</sup>  
 DIE PROPARGYL-COPE-UMLAGERUNG VON  
 4-METHYL-HEXADIEN-(1.2)-IN-(5)

Henning Hopf

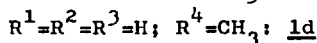
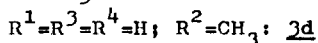
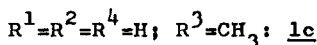
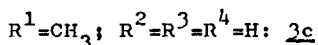
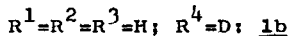
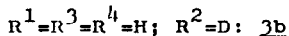
Institut fuer Organische Chemie der Universitaet Karlsruhe

(Received in Germany 6 July 1972; received in UK for publication 21 July 1972)

Der lineare C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoff Hexadien-(1.2)-in-(5) (Propargyllallen, 1a) lagert sich in der Gasphase im Temperaturbereich von 360 - 500° in das verzweigte acyclische C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-Isomere 2-Aethinyl-butadien-(1.3) (2) um <sup>1)</sup>. Wie mit Hilfe der deuterierten Verbindungen 1b und 3b gezeigt werden konnte, wird diese Reaktion von einer neuartigen Valenzisomerisierung begleitet (1b ⇌ 3b), die in Analogie zur Cope-Umlagerung als Propargyl-Cope-Umlagerung bezeichnet werden kann.



2



Da die Deutero-propargyllallene zur Ermittlung der Aktivierungsparameter der Umlagerung wenig geeignet sind - die Verbindungen sind nur schwer zu-gaenglich, die Fehler bei der Bestimmung der Deuteriumverteilung sind zu gross - wurden die vier Methyl-derivate 1c, 1d, 3c und 3d dargestellt; ueber das pyrolytische Verhalten von 1c soll in dieser Mitteilung berichtet werden.

4-Methyl-hexadien-(1.2)-in-(5) (1c)<sup>2)</sup> (durch CuCl-katalysierte Umsetzung von Allenylmagnesiumbromid mit 3-Brom-butin-(1) in Aether<sup>3)</sup>) lagert sich in der Gasphase (Ampulle, Probenruck ca. 40 Torr<sup>4)</sup>) zwischen 150 und 210° in ein Kohlenwasserstoffgemisch um, das laut NMR- und GC-Analyse ausschliesslich aus 1c und seinem Valenzisomeren 3c besteht; Polymerenbildung wird nicht beobachtet. Aus der Reaktionsmischung durch praeparative Gaschromatographie (Carbowax, 50°) abgetrenntes 3c stimmt in den spektroskopischen Eigenschaften mit authentischem Heptadien-(2.3)-in-(6) ueberein. Das 1c/3c-Verhaeltnis laesst sich NMR-spektroskopisch (CDCl<sub>3</sub>/TMS) ermitteln, da die Methylsignale der beiden Isomeren deutlich gegeneinander verschoben sind (1c:  $\delta^{\text{CH}_3} = 1.28$  (D,  $J = 7.0$  Hz) ; 3c:  $\delta^{\text{CH}_3} = 1.68$  ppm (DD,  $J_1 = 3.5$ ,  $J_2 = 7.0$  Hz;  $\Delta \delta^{\text{CH}_3} = 24$  Hz).

Werte fuer K, der Gleichgewichtskonstanten des 1c  $\xrightleftharpoons[k_2]{k_1}$  3c-Gleichgewichts, der experimentellen Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{beob.}} = k_1 + k_2$ , sowie der sich aus diesen Daten ergebenden Konstanten  $k_1$  sind in der Tabelle zusammen-

Temperatur (°C)	$K = k_1/k_2$	$k_{\text{beob.}} \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}$ a)	$k_1 \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}$
149.7	4.30	1.04 b)	0.84
159.4	4.18	2.50 b)	2.02
169.6	4.06	5.58 b)	4.48
180.5	3.95	12.83 b)	10.23
189.2	3.78	25.66 b)	20.30
200.4	3.63	54.32 b)	42.57
210.2	3.45	-	-
(210.2	3.92 c)	-	-)

$$a) k_{\text{beob.}} = 2.303/t \cdot \log \left[ \frac{[\text{1c}]_0 - [\text{1c}]_{\text{G1.}}}{[\text{1c}]_t - [\text{1c}]_{\text{G1.}}} \right]$$

b) Graphisch aus drei Einzelbestimmungen ermittelt.

c) Ausgangsmaterial 3c (Rueckreaktion); Einzelbestimmung.

mengefasst. Die Isomerisierung wurde bis zu 75%iger Gleichgewichtseinstellung verfolgt und gehorcht einem Zeitgesetz 1. Ordnung. Die Gleichgewichtskonzentration von 1c,  $[\underline{1c}]_{G1.}$ , wurde nach zehn Halbwertszeiten bestimmt.

Eine ausführliche Untersuchung der Rückreaktion 3c  $\rightarrow$  1c steht noch aus; vorläufige Pyrolysen von 3c demonstrieren jedoch den Gleichgewichtscharakter der Propargyl-Cope-Umlagerung (vgl. letzte Zeile der Tabelle).

Die durch least-square-Analyse ermittelten Aktivierungsparameter der 1c  $\rightarrow$  3c-Isomerisierung,  $E_a = 128.8 \pm 1.1 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$  ( $30.8 \pm 0.3 \text{ kcal}\cdot\text{Mol}^{-1}$ ) und  $\Delta S^\ddagger = -49.0 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{°K}^{-1}$  ( $-11.7 \text{ cal}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{°K}^{-1}$ ;  $\log A = 10.84 \pm 0.13$ ) sind typisch für eine sigmatrope [3.3]Verschiebung (vgl.  $E_a = 143.9 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$  ( $34.4 \text{ kcal}\cdot\text{Mol}^{-1}$ ) und  $\Delta S^\ddagger = -39.3 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{°K}^{-1}$  ( $-9.4 \text{ cal}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{°K}^{-1}$ ) für die Umlagerung von Hexadiin-(1.5) <sup>5)</sup> bzw.  $143.5 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$  ( $34.3 \text{ kcal}\cdot\text{Mol}^{-1}$ ) und  $-59.4 \text{ J}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{°K}^{-1}$  ( $-14.2 \text{ cal}\cdot\text{Mol}^{-1}\cdot\text{°K}^{-1}$ ) für die Cope-Umlagerung von 1.1-Dideutero-hexadien-(1.5) <sup>6)</sup>). Im Uebergangszustand befinden sich die sechs Kohlenstoffatome des Propargyllallen-Systems vermutlich in planarer oder nahezu planarer Anordnung ("rechteckiger Uebergangszustand"). Aus dem linearen van't Hoff-Diagramm ergibt sich ein Enthalpieunterschied zwischen 1c und 3c von ca.  $-5.0 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1}$  ( $-1.2 \text{ kcal}\cdot\text{Mol}^{-1}$ ), in guter Übereinstimmung mit dem nach den Bersonschen Additivitätsregeln <sup>7)</sup> erhaltenen Wert ( $\Delta H^\circ = -3.3 \pm 0.8 \text{ kJ}\cdot\text{Mol}^{-1} = -0.8 \pm 0.2 \text{ kcal}\cdot\text{Mol}^{-1}$ ).

Über eine "Thio-Propargyl-Cope-Umlagerung", die Isomerisierung von 1-Alkynyl-allenyl-sulfiden in ihre valenzisomeren Propargylthioketene, deren Existenz durch Abfangreaktionen mit sekundären Aminen nachgewiesen wurde, haben Brandsma und Meijer vor kurzem berichtet <sup>8)</sup>.

Den Herren E. Hoelzer und F.T. Lenich danke ich für ihre Mitarbeit, Prof. H. M. Frey, Dr. R. Walsh und R.A. Smith (University of Reading) für anregende Diskussionen.

Literatur:

- 1) Teil III: H. Hopf, Chem. Ber. 104, 1499 (1971).
- 2) IR-, NMR-, UV- und Massenspektrum sowie die Elementaranalyse stimmen mit der postulierten Struktur ueberein.
- 3) Vgl. H. Hopf, Chem. Ber. 104, 3087 (1971) und dort zitierte Literatur.
- 4) 1 Torr =  $133.3 \text{ Nm}^{-2}$ .
- 5) H. J. Wristers und W. D. Huntsman, J. Amer. Chem. Soc., 89, 342 (1967).
- 6) W. von E. Doering, V. G. Toscano und G. H. Beasley, Tetrahedron [London] 1971, 5299.
- 7) S. W. Benson, Thermochemical Kinetics, John Wiley & Sons, Inc., New York, N. Y., 1968, S. 23 ff.
- 8) J. Meijer und L. Brandsma, Rec. Trav. Chim. 91, 578 (1972).