

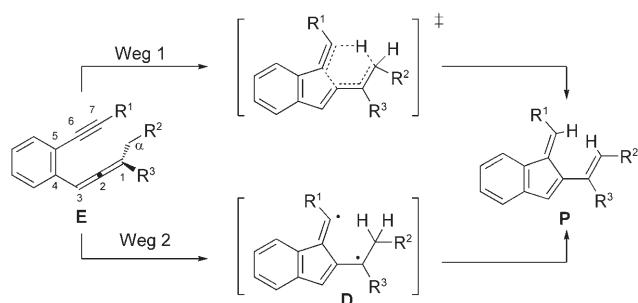
# Charakterisierung nichtstatistischer dynamischer Effekte in der Cyclisierung von Eninallenen mittels kinetischer Isotopeneffekte\*\*

Michael Schmittel,\* Chandrasekhar Vavilala und Ralph Jaquet

Während in den ersten Jahrzehnten nach der Entstehung der physikalisch-organischen Chemie ein Satz feststehender Theorien unsere Vorstellung von reaktiven Intermediaten, Übergangszuständen und Reaktionskoordinaten prägte, ist in den letzten Jahren durch die wegweisenden Arbeiten von Carpenter,<sup>[1]</sup> Singleton,<sup>[2]</sup> Doubleday,<sup>[3]</sup> Hase<sup>[4]</sup> und anderen<sup>[5]</sup> zunehmend die Bedeutung dynamischer Effekte in organischen Reaktionen deutlich geworden. Im Kontext von unimolekularen Reaktionen im Übergangsbereich konzertierte/stufenweise wurden häufig dynamische Effekte für ein Verhalten verantwortlich gemacht, das substanzell von dem abweicht, was statistische kinetische Modelle wie die Übergangszustandstheorie voraussagen.<sup>[1,4]</sup>

Weitere Reaktionsmechanismen an der Schnittstelle von konzertiertem/stufenweisem Verlauf<sup>[1,4,6]</sup> mit stark wirksamen dynamischen Effekten wurden kürzlich identifiziert.<sup>[1,2a,5c,7]</sup> Jedoch beschränkte sich die experimentelle Untermauerung der nichtstatistischen Effekte, gewonnen meist auf der Basis von kinetischen Isotopeneffekten (KIE) oder stereochemischen Informationen, üblicherweise auf Einzelfälle und musste daher durch dynamische Simulationsrechnungen gestützt werden. Wir möchten daher hier beschreiben, wie sich dynamische Effekte in experimentellen inter- und intramolekularen KIE-Daten<sup>[8]</sup> an der Grenzfläche des konzertierten/stufenweisen Verlaufs der thermischen C<sup>2</sup>-C<sup>6</sup>-Cyclisierung von Eninallenen **E** äußern (Schema 1).<sup>[9,10]</sup> Die über einen weiten Substituentenbereich an **E** bestimmten KIEs stellen die Vorrangstellung der statistischen kinetischen Modelle in Frage und repräsentieren daher umfassendes Datenmaterial für die Aussagekraft von zukünftigen dynamischen Trajektorienberechnungen.

Vor einigen Jahren untersuchten Engels und Mitarbeiter auf (U)B3LYP/6-31G(d)-Niveau die En-Reaktion von Eninallen. Die Autoren sagten einen stufenweisen Prozess mit der radikalstabilisierenden Gruppe R<sup>1</sup>=Ph und einen konzertierten Prozess mit R<sup>1</sup>=tBu voraus.<sup>[11]</sup> Unlängst wies jedoch eine Studie zum intermolekularen KIE der thermischen En-Reaktion von Eninalen **E4** mit R<sup>1</sup>=TIPS (Tri-



**Schema 1.** Die thermische C<sup>2</sup>-C<sup>6</sup>-Cyclisierung von Eninallen: konzertierter (Weg 1) und stufenweiser Reaktionsmechanismus (Weg 2).

isopropylsilyl) einen stufenweise ablaufenden Diradikalprozess nach.<sup>[10]</sup> Lipton und Singleton analysierten die Reaktion für **E1** (siehe Tabelle 1), indem sie Erkenntnisse aus einem einzelnen intermolekularen KIE-Wert, theoretische Studien und dynamische Trajektorienberechnungen kombinierten.<sup>[12]</sup> Der intermolekulare KIE<sup>exp.</sup> = 1.43 stimmte vielversprechend mit dem theoretisch vorausgesagten Wert für einen konzertierten En-Prozess überein (KIE<sup>ber.</sup> = 1.54). Auf der Basis von Rechnungen und einer relativ kleinen Zahl von thermalisierten Trajektorien (gestartet am Übergangszustand) wurde vorgeschlagen, dass beide Prozesse, die stufenweise und die konzertierte En-Reaktion von Eninallen, über einen gemeinsamen Übergangszustand (TS) verlaufen und dass dynamische Effekte an einer Grenzfläche hinter dem TS-Punkt („valley-ridge inflection point“) über die Verteilung konzertierter und stufenweiser Reaktionswege entscheiden. Während dies sicherlich ein faszinierender Vorschlag war, gibt es bis heute keinen klaren experimentellen Beleg für das Lipton/Singleton-Modell.

Um die verschiedenen Schlussfolgerungen aus den oben geschilderten experimentellen Arbeiten zu testen, haben wir beschlossen, einen Satz von undeuterierten sowie einfach und zweifach deuterierten Eninallen zu synthetisieren und ihre inter- und intramolekularen KIEs in der thermischen En-Reaktion zu untersuchen (Tabelle 1). Klassische kinetische Modelle würden voraussagen, dass inter- und intramolekulare KIEs für einen konzertierten Prozess nahe beieinander liegen, wobei sie nur durch Beiträge aus sekundären KIEs differieren, während für einen stufenweisen Prozess die Isotopenmuster sich nicht entsprechen müssen. Für den letzteren Fall erwarten wir intermolekulare KIEs um 1.00–1.05<sup>[8c-e,g,j]</sup> und intramolekulare KIEs, die signifikant höher liegen als 1.

Wir haben die benzanellierte Eninalene **E2–E5** mit sterisch anspruchsvollen Gruppen wie TIPS, TMS und tBu am Alkin-Terminus sowie TMS- und Aryl-Gruppen am Allen-Terminus gewählt. Mit der Arylgruppe sollte ausgetestet

[\*] Prof. Dr. M. Schmittel, C. Vavilala, Prof. Dr. R. Jaquet

Fachbereich 8: Chemie – Biologie, Universität Siegen  
Adolf-Reichwein-Straße 2, 57068 Siegen (Deutschland)  
Fax: (+49) 271-740-3270  
E-Mail: schmittel@chemie.uni-siegen.de

[\*\*] Wir danken der DFG und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung, Prof. Singleton für wertvolle Hinweise und den Rechenzentren NIC-Jülich und HRZ-Siegen für Rechenzeit.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

**Tabelle 1:** Inter- und intramolekulare kinetische Isotopeneffekte bei der En-Reaktion von Eninallenen **E1–E5**.

Verbindung		intermolekularer KIE ( $D_0/D_2$ )	intramolekularer KIE ( $D_1$ )	vorherrschender Mechanismus
<b>E1</b>	R = OAc, R¹ = TMS, R² = H, R³ = TMS	1.43 <sup>[a]</sup>	—	konzertiert
<b>E2</b>	R = H, R¹ = TMS, R² = nPr, R³ = TMS	1.60 <sup>[b]</sup>	1.352 <sup>[b]</sup>	konzertiert
<b>E3</b>	R = H, R¹ = tBu, R² = nPr, R³ = TMS	1.24 <sup>[c]</sup>	1.286 <sup>[c]</sup>	Grenzbereich
<b>E4</b>	R = H, R¹ = TIPS, R² = nPr, R³ = p-An	1.17 <sup>[d,e]</sup>	1.003 <sup>[d]</sup>	stufenweise
<b>E5</b>	R = H, R¹ = TMS, R² = nPr, R³ = p-An	1.08 <sup>[f]</sup>	1.001 <sup>[f]</sup>	stufenweise

[a] Lit. [12]. [b] Bei 90 °C. [c] Bei 125 °C. [d] Bei 100 °C. [e] Lit. [10]. [f] Bei 80 °C.

werden, ob eine radikalstabilisierende Gruppe den stufenweisen Prozess gegenüber dem konzertierten begünstigt.

Die Verbindungen **E4** und **E5** weisen intermolekulare KIEs von 1.17 bzw. 1.08 auf, die zwar nahe bei eins liegen, aber nicht innerhalb des typischen Bereichs, wie er nach statistischen kinetischen Modellen zu erwarten wäre.<sup>[8c–e,g,j]</sup> Um die Bedeutung der obigen Werte nachzuvollziehen, wurden zudem die intramolekularen KIEs gemessen. Weder die Werte für  $[D_1]E4$  und  $[D_1]E5$  (1.003 bzw. 1.001) noch die Temperaturabhängigkeit (siehe Tabelle 2,  $[D_1]E5$ ) können

**Tabelle 2:** Temperaturabhängigkeit des intramolekularen kinetischen Isotopeneffekts bei der En-Reaktion von **E2** und **E5**.

T [°C]	intramol. KIE $[D_1]E2$	intramol. KIE $[D_1]E5$
60	1.706	1.003
70	1.561	1.002
80	1.486	1.001
90	1.352	1.001
110	1.075	1.002

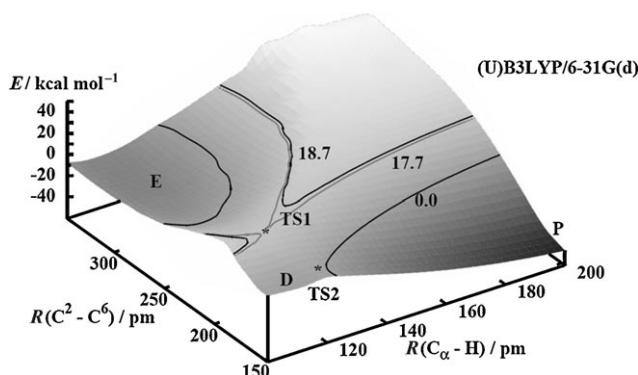
jedoch im klassischen Sinne verstanden werden. Nichtsdestotrotz ist klar erkennbar, dass sowohl intra- als auch intermolekulare KIEs im klaren Widerspruch zu einem rein konzertierten Mechanismus stehen und daher eher auf einen stufenweisen Verlauf hinweisen (Schema 1, Weg 2). Diese Interpretation ist in voller Übereinstimmung mit der kürzlich beobachteten Ringöffnung des Cyclopropylrings bei der Thermolyse von **E4'** (vgl. **E4** mit  $R^2 = 2,2\text{-Diphenylcyclopropyl}$  anstelle von  $n\text{Pr}$ ).<sup>[13]</sup> Dankbarerweise liefert das Lipton/Singleton-Modell<sup>[12]</sup> eine umfassende Erklärung für die experimentellen KIE-Werte. Demnach lassen sich die intermolekularen KIEs von 1.08 und 1.17 damit erklären, dass die vorherrschenden stufenweisen Trajektorien mit einer kleinen Anzahl von direkt zu **P** führenden konzertierten Trajektorien gemischt werden, wodurch der KIE über 1.05 ansteigt. Unter der Annahme eines bevorzugten Ablaufs über das Diradikal deutet der intramolekulare KIE von nahe eins auf einen Wasserstofftransfer hin, der seinerseits durch nichtstatistische dynamische Effekte gesteuert wird. Anscheinend durchläuft das Diradikal eine sehr flache Potentialmulde mit so großer Überschussenergie, dass ein statistisches kinetisches Verhalten unmöglich wird.<sup>[14]</sup>

Während **E4** und **E5** wegen der Arylsubstituenten am Allen-Terminus zur stufenweisen Diradikalsbildung neigen, tragen **E1–E3** keinerlei radikalstabilisierende Substituenten. Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, wurde für die Thermolyse von  $[D_0,D_2]E2$  ein intermolekularer KIE = 1.60 bestimmt, der dem für das Allenylacetat **E1** nahekommt.<sup>[12]</sup> Der intramolekulare KIE für  $[D_1]E2$  wurde zu 1.352 bestimmt und erwies sich als temperaturabhängig (Tabelle 2). Bemerkenswerterweise sind sowohl der inter- als auch der intramolekulare KIE nun klar erkennbar von eins verschieden und weichen mehr voneinander ab, als es sekundäre Isotopeneffekte erlauben.<sup>[15]</sup> Während die KIEs zwar eher mit einem konzertierten Mechanismus vereinbar sind (Schema 1, Weg 1), liegen sie erstaunlich niedrig im Vergleich zu den KIEs konventioneller En-Reaktionen.<sup>[8a,b]</sup> Da nach klassischen Vorstellungen inter- und intramolekulare KIEs für einen konzertierten Mechanismus nahezu übereinstimmen sollten, scheint die experimentelle Diskrepanz, wie durch das Lipton/Singleton-Modell indiziert,<sup>[12]</sup> auf ein Mischen von konzertierten und stufenweisen Trajektorien hinzuweisen, wobei die ersteren klar dominieren.

Für **E3** liegen die intra- und intermolekularen KIEs zwischen denen von **E1**, **E2** und **E4**, **E5**. **E3** scheint im Übergangsbereich von konzertierter zu stufenweise ablaufender thermischer En-Reaktion der Eninallene zu liegen, denn der intermolekulare KIE liegt nahe bei denen von **E4**, **E5**, der intramolekulare KIE dagegen bei dem von **E2**. Bemerkenswerterweise ist der intramolekulare KIE größer als der intermolekulare. Obwohl die tiefere Bedeutung der KIE-Werte von **E3** noch weiter hinterfragt werden sollte, weist der intermolekulare KIE auf eine ausgewogene Mischung von konzertierten und stufenweisen Trajektorien hin. Um die KIEs in **E3** (intra- > intermolekular) verstehen zu können, müssen die intramolekularen KIEs „rein stufenweiser“ Trajektorien höher sein als die für **E4**, **E5** gemessenen. Dies könnte auf eine sterisch verursachte Barriere für den Wasserstofftransfer von **D → P** hindeuten, die durch die große *tert*-Butylgruppe am alkinterinalen Ende verursacht wird.

Um unser mechanistisches Bild angesichts der vielfältigen von **E1–E5** gezeigten KIEs zu schärfen, haben wir die Energiehyperfläche der thermischen En-Reaktion von **E6** neu berechnet ( $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R = R^2 = R^3 = \text{H}$ , keine Benzanellierung). Aufgrund der Abwesenheit jeglicher radikalstabilisierender Gruppen sollte **E6** ein prototypisches Eninallen sein, das dem „konzertierten“ Mechanismus folgt. Während in

einer früheren Rechnung ein gemeinsamer TS für die konzertierte und die stufenweise Reaktion lokalisiert werden konnte,<sup>[12]</sup> zeigt unsere volloptimierte (U)B3LYP/6-31G(d)-2D-Energiehyperfläche der C<sup>2</sup>-C<sup>6</sup>-Cyclisierung eine breite Übergangszone um TS1. Für TS1 erhalten wir folgende Resultate:  $\Delta E^+ (+\text{ZPE}) = 31.2$  (29.7),  $\Delta H_{298}^+ = 28.7$ ,  $\Delta G_{298}^+ = 32.2$ ;  $k_{\text{CH}_3}/k_{\text{CD}_3} = 1.61$ ,  $k_{\text{CH}_3}/k_{\text{CH}_2\text{D}} = 1.57$ ;  $C_\alpha\text{-H} = 115.5$  pm, C<sup>2</sup>-C<sup>6</sup> = 195.7 pm; Barriere in  $\text{kcal mol}^{-1}$ ).<sup>[3c,16]</sup> Wie aus Abbildung 1 hervorgeht (dort sind die Energien relativ zu der des Diradikals **D** angegeben), gibt es einen sanften Anstieg der

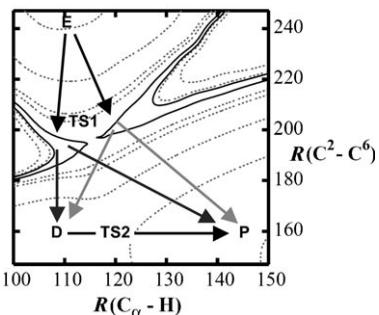


**Abbildung 1.** Energieprofil der C<sup>2</sup>-C<sup>6</sup>-Cyclisierung von **E6** ( $R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R = R^2 = R^3 = \text{H}$ , ohne Benzanellierung). Die Energien sind relativ zur Energie von **D** angegeben. Für jeweils zwei fixierte Abstände wurde mithilfe des Programms Turbomole die Energie in Hinblick auf die anderen Freiheitsgrade optimiert.<sup>[18]</sup>

Energie in der Eduktregion **E** für Änderungen entlang der C<sup>2</sup>-C<sup>6</sup>- und C<sub>α</sub>-H-Abstände. In der Region um **E** startende thermalisierte Trajektorien können den TS1-Übergangszustandsbereich TSZ1(**D**) bei kleineren C<sub>α</sub>-H-Abständen (C<sub>α</sub>-H = 110 pm, C<sup>2</sup>-C<sup>6</sup> = 187 pm, C<sup>7</sup>-H = 198 pm,  $E \approx 31 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) oder den TS1-Übergangszustandsbereich TSZ1(conc) bei größeren C<sub>α</sub>-H-Abständen (C<sub>α</sub>-H = 125 pm, C<sup>2</sup>-C<sup>6</sup> = 207 pm, C<sup>7</sup>-H = 157 pm,  $E \approx 32 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) durchqueren; diese ausgewiesenen Regionen kann man folglich den stufenweisen bzw. konzertierten Reaktionswegen zuordnen. Die Höhenlinien in Abbildung 1 belegen, dass Trajektorien innerhalb von  $\Delta E = 2 \text{ kcal mol}^{-1}$  entweder direkt zum Diradikal **D** über TSZ1(**D**) oder in die Produktregion **P** über TSZ1(conc) verlaufen. Erwiesenermaßen kann daher der Reaktionsmechanismus nicht ohne die Einbeziehung dynamischer Effekte beschrieben werden.

Wir haben einige „on the fly“-Trajektorienberechnungen zu **E6** angestellt, die die Analyse der Singleton/Lipton-Veröffentlichung bestätigen.<sup>[12]</sup> Das sanft abfallende Energieprofil hinter TS1 (siehe Abbildung 2) sollte Oszillationen der Trajektorien zwischen diradikalischen und produktartigen Strukturen unverkennbar unterstützen. Weitere Arbeit ist daher in Vorbereitung, um die Dynamik basierend auf dem in Abbildung 1 dargestellten Potential detailliert unter Nutzung von klassischen und quantenmechanischen Wellenpaketmethoden zu analysieren.<sup>[17]</sup>

Es ist zu erwarten, dass sich das Bild noch essenziell verändern wird, sobald man quantenchemische Rechnungen für Eninallene mit radikalstabilisierenden Substituenten durch-



**Abbildung 2.** Mechanistische Beschreibung der thermischen En-Reaktion. Das obige Energieprofil (vor TS1) legt nahe, eine Vielfalt von individuellen thermalisierten Trajektorien zu berücksichtigen, die bereits in der Eduktgegend **E** gestartet werden.

führt, da die Energie von **D** und TSZ1(**D**) im Vergleich zu der von TSZ1(conc) abgesenkt werden dürfte und die Reaktion dann zunehmend stärker nach einem stufenweisen Prozess verlaufen sollte. Keine einzige der experimentell per KIE untersuchten, thermischen Eninallen-Thermolyse folgt dem klassischen statistischen kinetischen Modell. Während unsere experimentellen Daten das Lipton/Singleton-Modell stützen,<sup>[12]</sup> muss man im Lichte unserer Rechenergebnisse berücksichtigen, dass das Modell durch die Annahme eines breiten Übergangszustandsbereichs verfeinert werden sollte. Folglich müssen für zukünftige dynamische Rechnungen zur C<sup>2</sup>-C<sup>6</sup>-Cyclisierung von Eninallen in der Eduktgegend **E** beginnende, thermalisierte Trajektorien einbezogen (Abbildung 2) und die Analysen weit in der Produktregion ausgeführt werden, um die intramolekularen KIEs zu erklären.

Zusammenfassend belegen die hier vorliegenden experimentellen Daten im Nachhinein die Bedeutung von dynamischen Effekten in der thermischen C<sup>2</sup>-C<sup>6</sup>-Cyclisierung von Eninallen, wie von Singleton und Lipton auf der Basis von Trajektorienrechnungen zum Stammsystem Eninallen **E6** vorausgesagt worden war. Offensichtlich kann der Einfluss von Substituenten in **E1-E5** qualitativ auf der Basis dynamischer Rechnungen zu **E6** erklärt werden, indem man verschiedene Anteile von „konzertierten“ und „stufenweisen“ Trajektorien mischt. In der Folge induzieren radikalstabilisierende Substituenten einen hohen Prozentsatz an stufenweisen Trajektorien, während andere Substituenten zu einer Dominanz der konzertierten führen. Zukünftige experimentelle Studien zur C<sup>2</sup>-C<sup>6</sup>-Cyclisierung werden zudem den Datensatz vergrößern, da zusätzliche Substituentenänderungen an C<sup>1</sup>, C<sup>7</sup> und sogar C<sup>3</sup> den Weg für weitere Testdaten ebnen. Unsere experimentellen KIEs fordern die Theorie und das Modellieren von nichtstatistischen kinetischen Prozessen heraus, da nun ein großer Satz an Daten quantitativ mit einer einheitlichen theoretischen Behandlung zu reproduzieren ist.

Eingegangen am 15. Februar 2007,  
veränderte Fassung am 25. Mai 2007  
Online veröffentlicht am 6. August 2007

**Stichwörter:** Diradikale · Dynamische Effekte · Eninallene · En-Reaktionen · Kinetische Isotopeneffekte

- [1] a) B. K. Carpenter, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 520–528; b) B. K. Carpenter, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3532–3543; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3340–3350; c) B. K. Carpenter, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 736–747.
- [2] a) B. R. Ussing, D. A. Singleton, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2888–2899; b) B. R. Ussing, C. Hang, D. A. Singleton, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7594–7607.
- [3] a) C. Doubleday, M. Nendel, K. N. Houk, D. Thweatt, M. Page, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4720–4721; b) C. Doubleday, C. P. Suhrada, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 90–94.
- [4] a) C. Doubleday, K. Bolton, W. L. Hase, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5251–5252; b) C. Doubleday, K. Bolton, W. L. Hase, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 3648–3658; c) L. Sun, K. Song, W. L. Hase, *Science* **2002**, *296*, 875–878.
- [5] a) H. Yamataka, M. Aida, M. Dupuis, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *353*, 310–316; b) H. Yamataka, M. Aida, M. Dupuis, *J. Phys. Org. Chem.* **2003**, *16*, 475–483; c) S. C. Ammal, H. Yamataka, M. Aida, M. Dupuis, *Science* **2003**, *299*, 1555–1557; d) A. G. Leach, E. Goldstein, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8330–8339; e) Á. González-Lafont, M. Moreno, J. M. Lluch, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13089–13094; f) C. P. Suhrada, C. Selçuki, M. Nendel, C. Cannizzaro, K. N. Houk, P.-J. Rissing, D. Baumann, D. Hasselmann, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3614–3618; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3548–3552.
- [6] a) D. A. Hrovat, S. Fang, W. T. Borden, B. K. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5253–5254; b) A. Kless, M. Nendel, S. Wilsey, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4524–4525.
- [7] a) S. L. Debbert, B. K. Carpenter, D. A. Hrovat, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7896–7897; b) D. A. Singleton, C. Hang, M. J. Szymanski, M. P. Meyer, A. G. Leach, K. T. Kuwata, J. S. Chen, A. Greer, C. S. Foote, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1319–1328; c) S. M. Bachrach, J. C. Gilbert, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6357–6364; d) M. J. McGuire, P. Piecuch, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2608–2614.
- [8] Zu intra- und intermolekularen KIEs in En-Reaktionen:  
a) C. A. Seymour, F. D. Greene, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 5226–5227; b) B. B. Snider, E. Ron, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8160–8164; c) W. Starflinger, G. Kresze, K. Huss, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 37–40; d) M. Orfanopoulos, C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6583–6584; e) M. Orfanopoulos, I. Smonou, C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3607–3614; f) T. A. Blumenkopf, G. C. Look, L. E. Overman, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4399–4403; g) Z. Song, P. Beak, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8126–8134; h) Y. Elemes, C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6044–6050; i) M. Stratakis, R. Nencka, C. Rabalakos, W. Adam, O. Krebs, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 8758–8763; j) W. Adam, O. Krebs, M. Orfanopoulos, M. Stratakis, G. C. Vougioukalakis, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2420–2425.
- [9] a) M. Schmittel, A. A. Mahajan, G. Bucher, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5324–5325, zit. Lit.; b) P. R. Schreiner, A. Navarro-Vazquez, M. Prall, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 29–37, zit. Lit.
- [10] M. Schmittel, C. Vavilala, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4865–4868.
- [11] P. W. Musch, B. Engels, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5557–5562.
- [12] T. Bekele, C. F. Christian, M. A. Lipton, D. A. Singleton, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9216–9223.
- [13] M. Schmittel, A. A. Mahajan, G. Bucher, J. W. Bats, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2166–2173.
- [14] Mit den Daten und der Methode von Abbildung 1 wurde ein intramolekularer  $k_{\text{CH}_3}/k_{\text{CD}_3} = 2.46$  für den klassischen stufenweisen Prozess von **E6** berechnet.
- [15] a) W. R. Dolbier, Jr. in *Isotopes in Molecular Rearrangements*, Vol. 1 (Hrsg.: E. Buncel, C. C. Lee), Elsevier, Amsterdam, **1975**, S. 51–57; b) P. Beak, K. Berger, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3848–3856; c) C. A. Seymour, F. D. Greene, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 5226–5227; d) C. C. Cheng, C. A. Seymour, M. A. Petti, F. D. Greene, J. F. Blount, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2910–2916; e) W. Starflinger, G. Kresze, K. Huss, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 37–40; f) M. Orfanopoulos, C. S. Foote, I. Smonou, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 15–18; g) M. Orfanopoulos, C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6583–6584.
- [16] W. v. E. Doering, K. Sachdev, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1168–1187.
- [17] C. Morari, R. Jaquet, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 3396–3404.
- [18] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169.