

Henning Hopf

Thermische Isomerisierungen, III^{1,2)}

Acyclische C₆H₆-Isomere

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe

(Eingegangen am 14. Januar 1971)

Propargylallen (**4**) wird in der Hitze (250–500°) zu 2-Äthynyl-butadien-(1.3) (**8**) isomerisiert. Diese neuartige C₆H₆-Isomerisierung wird, wie an deuterierten Verbindungen gezeigt wurde, von einer degenerierten Valenzisomerisierung **11** ⇌ **12** begleitet, was die Aufklärung des Mechanismus der **4** → **8**-Isomerisierung erschwert.

Thermal Isomerisations, III^{1,2)}

Acyclic C₆H₆ Isomers

On heating (250–500°), propargylallene (**4**) is isomerised to 2-ethynylbuta-1.3-diene (**8**). This novel C₆H₆ isomerisation is accompanied, as was shown using the deuterated compounds **11** and **12**, by a degenerate valence isomerisation process (**11** ⇌ **12**), which impedes the elucidation of the **4** → **8** rearrangement mechanism.

Bei der Reaktion von Propargylbromid (**1**) mit Magnesium in Tetrahydrofuran entstehen Hexadiin-(1.5) (Bipropargyl, **2**), Hexatetraen-(1.2.4.5) (Biallenyl, **3**) und Hexadien-(1.2)-in-(5) (Propargylallen, **4**)³⁾. Von diesen drei acyclischen C₆H₆-Isomeren ist bislang nur **2** genauer untersucht worden^{4–6)}.

So liefert die Pyrolyse von **2**⁶⁾ bei 406° in 95proz. Ausbeute 3.4-Dimethylen-cyclobuten (**7**). Bei 530° entstehen 30% Fulven (**6**), nur noch 2% **7** und als Hauptkomponente Benzol (**5**) (57%) (vgl. Schema 1). Schließlich ist nach Pyrolyse bei 605° der Anteil von **7** auf 0% und der von **6** auf 6% gesunken, während Benzol (**5**) zu etwa 70% anfällt.

Über das pyrolytische Verhalten von **3** liegen bislang nur qualitative Ergebnisse vor²⁾. Danach wandelt sich Biallenyl bei 200° in etwa 15 Minuten quantitativ in **7** um. Über die thermische Isomerisierung des zwischen **2** und **3** stehenden Isomeren **4** wird erstmals in dieser Mitteilung berichtet.

1) I. Mitteil.: *H. Hopf* und *H. Musso*, *Angew. Chem.* **81**, 704 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* **8**, 680 (1969).

2) II. Mitteil.: *H. Hopf*, *Angew. Chem.* **82**, 703 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* **9**, 732 (1970).

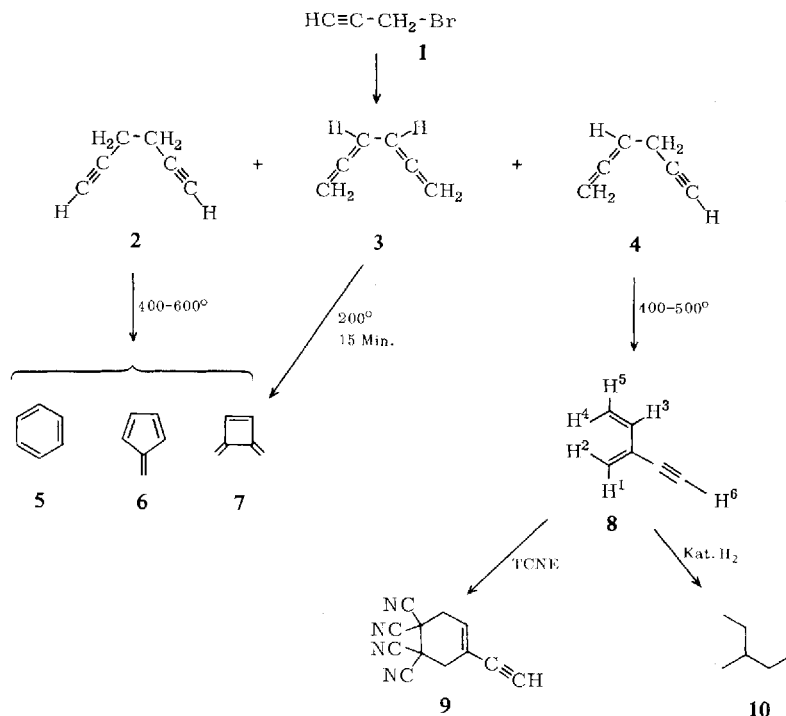
3) *L. Groizeleau-Miginiac*, *Ann. Chimie* **13**, **6**, 1071 (1961).

4) *H. J. Wristers* und *W. D. Huntsman*, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 342 (1967).

5) *B. A. W. Collier*, *M. L. Heffernan* und *A. J. Jones*, *Austral. J. Chem.* **21**, 1807 (1968).

6) *J. E. Kent* und *A. J. Jones*, *Austral. J. Chem.* **23**, 1059 (1970).

Schema 1



Die Pyrolyse von gaschromatographisch reinem **4**⁷⁾ wurde bei 250–500° im Stickstoffstrom in einem mit Raschigringen gefüllten Rohr durchgeführt. Das Produktgemisch (Tab.) bestand in allen Versuchen ausschließlich aus zwei Komponenten; die Ausbeuten waren bei tieferen Temperaturen (bis 440°) nahezu quantitativ und fielen bei 500° infolge Teerbildung auf etwa 50% ab.

Umlagerung von **4** zu **8** bei verschiedenen Temperaturen

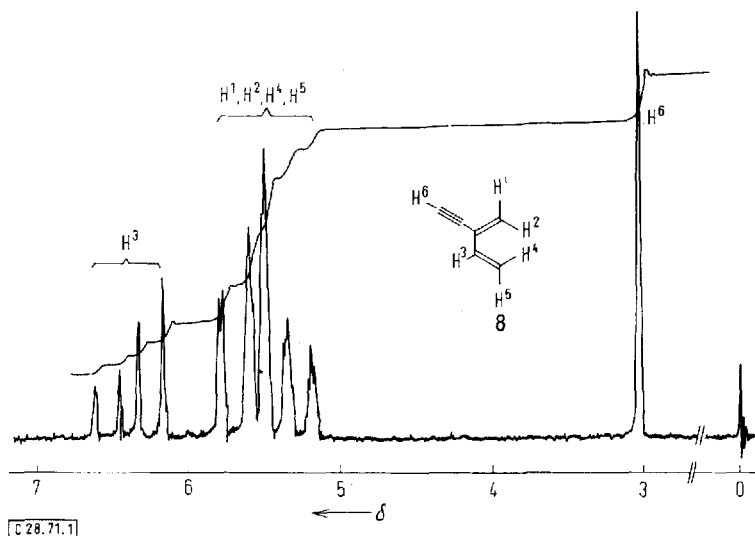
Temperatur	Zusammensetzung des Produktgemisches (%)	
	4a)	8a)
250°	100	0
355°	100	Spur
440°	80	20
460°	73	27
500°	30	70

^{a)} Diese gaschromatographisch ermittelten Zusammensetzungen sind approximativ, da für Unterschiede in der thermischen Leitfähigkeit von **4** und **8** nicht korrigiert wurde.

Die beiden Verbindungen wurden gaschromatographisch getrennt; bei der später eluierenden Komponente handelt es sich, wie IR- und NMR-Spektrum zeigen, um Ausgangsmaterial **4**. Der schneller wandernden Verbindung kommt auf Grund der folgenden Daten die Struktur **8** zu.

⁷⁾ G. Peiffer, Bull. Soc. Chim. France **1962**, 776.

8 ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die sich bei Raumtemperatur erst nach mehreren Stunden unter Gelb- und später Braunfärbung zersetzt. Sie zeigt im IR-Spektrum die erwarteten Banden. Im UV-Spektrum ist die Bande bei 232 nm ($\epsilon = 24000$) gegenüber Butadien (217 nm, $\epsilon = 21000$)⁸⁾ deutlich langwellig verschoben. Das NMR-Spektrum von **8** ist für die mechanistische Untersuchung der $4 \rightarrow 8$ -Umlagerung von Bedeutung (Abbild.).



NMR-Spektrum von 2-Äthynyl-butadien-(1,3) (**8**)

Man erkennt drei Gruppen von Signalen: ein verzerrtes Quartett für 1 Proton zwischen δ 6.66 und 6.14, ein Multiplett für 4 Protonen zwischen δ 5.87 und 5.13 und ein Singulett bei δ 3.04 für das $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ -Proton.

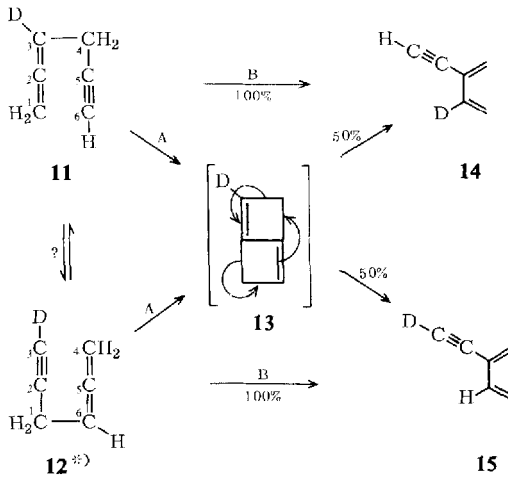
Daß das bei tiefem Feld auftretende Multiplett durch H³ verursacht wird, ergibt sich durch Vergleich der Spektren von **8**, **9** und Butadien. In den Spektren von **9** und Butadien erscheinen die durch die entsprechenden Protonen hervorgerufenen komplexen Multipletts zwischen δ 6.35 und 6.08 bzw. 6.81 und 6.02. Die Richtigkeit dieser Zuordnung wird weiterhin durch die unten beschriebenen Versuche mit deuteriertem **4** bzw. **8** bestätigt.

Die katalytische Hydrierung des bei 460° erhaltenen Reaktionsgemisches liefert entsprechend dem Mengenverhältnis von **8** zu **4** (vgl. Tab.) 3-Methyl-pentan und n-Hexan (1 : 2.7). Die Umsetzung mit Tetracyanäthylen (TCNE) führt zu einem Addukt, dessen postulierte Struktur **9** in Einklang mit den spektroskopischen Daten steht.

Zur Ermittlung des Reaktionsmechanismus der $4 \rightarrow 8$ -Isomerisierung bieten sich Versuche mit markiertem Propargylallen an. Beispielsweise sollte es mit Hilfe der beiden verschieden deuterierten Verbindungen **11** und **12** gelingen, zwischen den im Schema 2 wiedergegebenen Reaktionswegen A und B zu unterscheiden.

⁸⁾ A. J. Scott, Interpret. of the UV-Spectra of Natl. Products, Pergamon Press, London, 1964, S. 45 ff.

Schema 2



*) Bezifferung der C-Atome von **11** beibehalten.

Nach Weg A entsteht aus **11** oder **12** durch Addition der Dreifachbindung an die Allengruppe⁹⁾ der Bicyclus **13**, den man als *iso-Dewarbenzol* bezeichnen könnte. Öffnung dieser Zwischenstufe im gezeigten Sinne führt bei Vernachlässigung eines Isotopeneffekts auf Grund der Symmetrie von **13** zu einer 1:1-Mischung der beiden deuterierten 2-Äthynyl-butadiene **14** und **15**.

Nimmt man jedoch nach Weg B eine 1,3-Verschiebung des Äthynylrests an, so dürfte keine 1:1-Mischung von **14** und **15**, sondern aus **11** nur **14** und aus **12** nur **15** entstehen. Die Unterscheidung von A und B ist allerdings nur dann möglich, wenn eine gegenseitige *Cope*-artige Umwandlung von **11** und **12** (bei der die Positionen 3 und 6 gleichwertig würden) vor der Isomerisierung zu **8** nicht stattfindet.

Zur Darstellung von **11** wurde 3-Deutero-allenylmagnesiumbromid¹²⁾ mit nicht-deuteriertem Propargylbromid umgesetzt.

Deutet schon das IR-Spektrum des auf diese Weise dargestellten deuterierten Propargylallens darauf hin, daß eine Mischung aus **11** und **12** entstanden ist (schwache Bande bei 2602/cm (—C≡C—D)¹³⁾, intensive Bande bei 2249/cm (D)C—C—C)^{13,14)}, so wird diese Vermutung durch das NMR- bzw. Massenspektrum bestätigt. Laut NMR-Spektrum liefert

⁹⁾ Derartige Additionsreaktionen sind gelegentlich in der Literatur beschrieben worden. So erhielten *Roberts* und *Applequist*¹⁰⁾ aus Phenylacetylen und Allen 1-Phenyl-3-methylen-cyclobuten, und nach *Haszeldine* und *Mitarbb.*¹¹⁾ entsteht bei der Addition von Perfluorallen an Perfluorbutin-(2) 4,4-Difluor-1,2-bis-trifluormethyl-3-difluormethylen-cyclobuten.

¹⁰⁾ *J. D. Roberts* und *D. E. Applequist*, *J. Amer. chem. Soc.* **78**, 4012 (1956).

¹¹⁾ *R. E. Banks*, *W. R. Deem*, *R. N. Haszeldine* und *D. R. Taylor*, *J. chem. Soc. [London]* **C** **1966**, 2051.

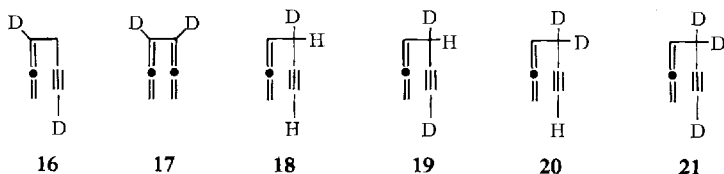
¹²⁾ Nach Arbeiten von *Gaudemar* und *Couffignal*¹³⁾ entsteht aus Propargylbromid und Magnesium in Äther nicht Propargylmagnesiumbromid, sondern das isomere Allenylmagnesiumbromid.

¹³⁾ *M. Gaudemar* und *R. Couffignal*, *Bull. Soc. Chim. France* **1969**, 3218.

¹⁴⁾ *C. Rouvier* und *M. Bertrand*, *C. R. hebd. Seances Acad. Sci.* **259**, 1530 (1964).

diese Dimerisierungsreaktion 63% **11**, 13% **12** und 24% **4**. Das Massenspektrum zeigt, daß neben **4** (25.3%) und monodeutiertem Material (71.8% = **11** + **12**) noch eine di-deuterierte Verbindung entstanden ist (2.9%), der wahrscheinlich die Struktur **16** zukommt¹⁵⁾. Dieses Produktgemisch wird im folgenden als **11** bezeichnet.

Zur Darstellung von **12** wurde **4** mit schwerem Wasser in DMF/Triäthylamin behandelt¹⁶⁾.

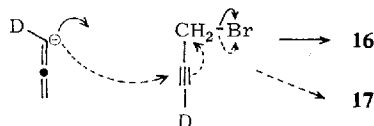


Auch diese Reaktion liefert ein Gemisch aus verschiedenen deuterierten Propargylallenen (IR: keine Bande bei 2250/cm, intensive Bande bei 2603/cm). Laut Massenspektrum besteht es zu 16.3% aus **4**, 74.7% aus einer mono- (**12**), 7.3% aus einer di- (**19**) und 1.7% aus einer trideuterierten Verbindung **21**. Das NMR-Spektrum führt zu einer Isotopenverteilung von 17% **4**, 75.5% **12** und 7.5% **19** + **21**. Daß es sich bei den mono- bzw. dideuterierten Propargylallenen um **12** und **19** – und nicht um **18** und **20** – handeln muß, folgt aus dem NMR-Spektrum. Das Verhältnis von Allenyl- zu Methylenprotonen in **4** ist 3 : 2; da für das Gemisch dieses Verhältnis 3 : 1.93 beträgt, können größere Mengen an Deuterium nicht in der Methylengruppe inkorporiert sein. Auch die Feinstruktur des Allenyl-Multipletts ist gegenüber derjenigen von **4** praktisch unverändert. Dieses Produktgemisch wird im folgenden als **12** bezeichnet.

Pyrolyse von **11** bei 500° führt zu den erwarteten deuterierten 2-Äthynyl-butadienen **14** und **15**, in deren NMR-Spektrum sich die Intensitäten von H³ und H⁶ wie 1.00 ± 0.03 zu 0.93 ± 0.05 verhalten. In anderen Worten, die beiden Isomeren **14** und **15** liegen, wie es Weg A verlangt, innerhalb der Fehlergrenzen in gleichen Konzentrationen vor. Wäre die Umlagerung nach B erfolgt, dann hätte etwa 5mal mehr **14** als **15** gefunden werden müssen. Daß sich die 76% Deuterium gleichmäßig auf H³ und H⁶ verteilt haben, zeigt der Vergleich der Intensitäten der entsprechenden Signale mit der Intensität des durch H¹, H², H⁴ und H⁵ verursachten Multipletts. In **8** ist dieses Verhältnis 1 : 4 : 1, im Pyrolysat 0.60 : 4 : 0.59, d. h. H³ und H⁶ zeigen einen H-Unterschuß von etwa 40%. Der berechnete Unterschuß beträgt 76/2 = 38%.

Einen weiteren Hinweis auf den intramolekularen Charakter der 4 → 8-Isomerisierung liefert das Massenspektrum von **14/15**, aus dem hervorgeht, daß sich der Anteil an mono-, di- und trideutiertem Material gegenüber **11** nicht verändert hat.

¹⁵⁾ Formal entsteht **16** durch Reaktion von 3-Deutero-allenylmagnesiumbromid mit nicht umgesetztem 3-Deutero-propargylbromid:



Das dideutierte Biallenyl **17**, Produkt einer doppelten Propargyl-Umlagerung, wird ebenfalls gefunden (Nachweis durch NMR- und Massenspektrum).

¹⁶⁾ R. E. Dessy, Y. Okuzumi und A. Chen, J. Amer. chem. Soc. **84**, 2899 (1962).

Die Pyrolyse von **12** bei 500° liefert ein Gemisch aus **14** und **15** im Verhältnis 0.97 ± 0.02 zu 1.00 ± 0.03 . Wiederum scheint also die Isomerisierung ausschließlich nach Weg A zu verlaufen. Im Gegensatz zur Umlagerung von **11** konnte jedoch bei dieser Pyrolyse eine geringe Menge Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden, dessen IR- und NMR-Spektrum klar zeigen, daß der im Schema 2 mit einem Fragezeichen versehene Cope-artige Isomerisierungsprozeß ($\mathbf{11} \rightleftharpoons \mathbf{12}$) die $4 \rightarrow 8$ -Umlagerung begleitet. Das IR-Spektrum dieser Verbindung zeigt die für die $D-C \equiv C$ - und die $D \text{ } \diagup \text{ } C=C=C$ -Gruppe typischen Banden^{13,14} bei 2597 und 2244/cm. Aus dem NMR-Spektrum ergibt sich ein $-CH_2-/-C \equiv CH$ -Verhältnis $3.4 \pm 0.1 : 1$. Das gleiche Verhältnis ($3.3 \pm 0.2 : 1$) erhält man, wenn man annimmt, daß das Ausgangsmaterial **12** (in Wirklichkeit also die Mischung aus **4**, **12**, **19** und **21**), für welches das $-CH_2-/-C \equiv CH$ -Verhältnis 11.4 : 1 beträgt, durch die Valenzisomerisierung völlig äquilibriert wird.

Daß die $\mathbf{11} \rightleftharpoons \mathbf{12}$ -Isomerisierung schon unter wesentlich milderen Bedingungen als die $4 \rightarrow 8$ -Umlagerung abläuft, zeigte ein abschließendes Pyrolyseexperiment mit **12** bei 390°. Bei dieser Temperatur wird das Ausgangsmaterial fast quantitativ zurückerhalten — nur ist es vollständig äquilibriert ($-CH_2-/-C \equiv CH$ -Verhältnis $3.2 \pm 0.1 : 1$).

Mit den markierten Propargyllallen **11** und **12** können Einzelheiten der $4 \rightarrow 8$ -Isomerisierung demnach nicht ermittelt werden. Auch die Einführung einer Isotopenmarkierung in anderen als den hier verwendeten Positionen ist zur Lösung des Problems ungeeignet, da infolge der Cope-Umlagerung, gleichgültig ob Weg A oder B eingeschlagen wird, immer äquimolare Mengen der **14** und **15** entsprechenden 2-Äthynyl-butadiene entstehen werden.

Über die genauen kinetischen Parameter der thermischen Isomerisierungen von **3** und **4** sowie über ihr weiteres chemisches Verhalten (u. a. basenkatalysierte Umlagerungen¹⁷) soll zu einem späteren Zeitpunkt berichtet werden.

Ich danke Herrn Dr. U.-I. Záhorszky für die Hilfe bei der Auswertung der Massenspektren und den Herren W. Dehm und A. Wagner für ihre Mitarbeit.

Beschreibung der Versuche

UV-Spektren wurden mit einem Beckman DK-2A-Spektrometer aufgenommen, NMR-Spektren mit einem Varian A-60, IR-Spektren mit einem Perkin-Elmer Spektrophotometer 221 und die Massenspektren mit einem Varianmat CH-5. Alle Dimerisierungsversuche wurden unter N_2 ausgeführt.

Dimerisierung von Propargylbromid (1): **1** wurde nach l. c.⁷⁾ dimerisiert. Mehrere Versuche mit wechselnden Mengen CuCl-Katalysator zeigten, daß bei Verwendung kleiner Katalysatormengen (0.5 g CuCl/0.3 Mol Allenylmagnesiumbromid) ausschließlich **3** und **4** im Verhältnis 2 : 3 (gaschromatographisch) entstehen. Eine Pentanlösung von **3** und **4** ist bei -35° monatelang haltbar; zur Trennung der beiden Verbindungen hat sich eine 6 m lange Carbowax-Säule bei 60° bewährt (relat. Retentionszeiten **3** : **4** = 1 : 1.5).

¹⁷⁾ H. Hopf, Tetrahedron Letters [London] 1970, 1107.

2-Äthynyl-butadien-(1.3) (**8**) aus Hexadien-(1.2)-in-(5) (**4**): 0.1 g (1.3 mMol) **4** wurden im N₂-Strom in einen 110° heißen, mit Glaswatte gefüllten Vorofen getropft und gelangten von dort gasförmig in ein 50 cm langes, Raschigringe enthaltendes Pyrolyserohr. Verweilzeit im 460° heißen Ofen etwa 10 Sek. Die gasförmigen Reaktionsprodukte wurden in einer mit flüssigem N₂ gekühlten Falle kondensiert (Ausb. 76 mg = 76%), mit Pentan aufgenommen und sofort gaschromatographisch (GC) getrennt (Carbowax, 60°, relat. Retentionszeiten **8**:**4** = 1:1.8; Verhältnis 1:2.7). Bei tieferen Temperaturen war die Ausb. quantitativ, bei höheren fiel sie auf etwa 50% ab (Teerbildung).

8 ist eine farblose, außerordentlich flüchtige Flüssigkeit; Sdp.₇₆₀ 72°, n_D^{20} 1.4669.

C₆H₆ (78.1) Ber. C 92.26 H 7.74

Gef. C 92.31 H 7.67 Mol.-Gew. 78 (massenspektrometr.)

IR (CCl₄): 3315 und 2100 (—C≡C—H); 3102, 3019, 1297, 979 und 918 (C=C $\overset{\text{H}}$); 1572/cm (C=C konjugiert).

1-Äthynyl-4.4.5.5-tetracyan-cyclohexen-(1) (**9**) aus **8**: 0.153 g (2 mMol) **8** und 0.256 g (2 mMol) Tetracyanäthylen (TCNE) wurden in 8 ccm Benzol in einer Ampulle 2 Stdn. auf 60° erwärmt. Nach Abdampfen und Umkristallisieren aus Äthanol wurden 0.31 g (75%) glänzende Nadeln vom Schmp. 153° erhalten. Zur Analyse sublimierte man bei 80° i. Hochvak.

C₁₂H₆N₄ (206.2) Ber. C 69.89 H 2.93 N 27.17

Gef. C 69.69 H 2.96 N 27.37 Mol.-Gew. 206 (massenspektrometr.)

IR (KBr): 3300 und 2115 (—C≡C—H); 3062, 986 und 871 (C=C $\overset{\text{H}}$); 2970 und 2935 (—CH₂—); 2260 (—C≡N); 1640/cm (C=C).

UV (Methanol): $\epsilon_{223 \text{ nm}}$ = 11 400 (vgl. C₂H₅—CH=CH—C≡CH: $\epsilon_{223 \text{ nm}}$ = 15 000¹⁸⁾).

NMR (CDCl₃): δ 6.35—6.08 (m, 1H); 3.35—3.08 (zwei überlappende breite Pseudosingulets, 5H).

Hydrierung von **8**: Das bei 460° erhaltene Pyrolysat wurde in Pentan über Platin hydriert. Anschließend GC-Analyse (Squalan, 25°, Mischchromatogramm) zeigte, daß 3-Methylpentan (**10**) und *n*-Hexan (Verhältnis 1:2.7) entstanden waren. Das Massenspektrum des zuerst eluierenden Kohlenwasserstoffs stimmte mit demjenigen von authentischem 3-Methylpentan überein.

[3-²H]Hexadien-(1.2)-in-(5) (**11**): 3-Deutero-allenylmagnesiumbromid wurde bei 5° aus 0.875 g (0.036 g-Atom) Magnesium und 4.5 g (0.038 Mol) 3-Deutero-propargylbromid¹³⁾ in 30 ccm absol. Äther dargestellt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. und Zugabe von 50 mg CuCl wurden 4 g (0.033 Mol) Propargylbromid in 25 ccm absol. Äther so langsam zugesetzt, daß die Reaktionstemp. (Innenthermometer) 35° nicht überschritt. Man ließ über Nacht stehen, versetzte mit verd. Salzsäure und wusch die Ätherphase gründlich mit Wasser. Anschließend wurde über geglühtem K₂CO₃ getrocknet, abfiltriert und die Lösung bei —35° aufbewahrt. Die GC-Analyse (Carbowax, 60°) zeigte, daß eine 1:1-Mischung aus Propargyllenen und Biallenylen entstanden war.

Isotopenanalyse: Massenspektrum: 25.3% **4**, 71.8% **11** + **12**, 2.9% **16**; NMR-Spektrum: 24% **4**, 63% **11**, 13% **12**.

IR (CCl₄): Schwache Bande bei 2602 (—C≡C—D); intensive Bande bei 2249/cm (D)₂C=C=C).

18) DMS, UV-Atlas, Vol. I, Verlag Chemie/Butterworth, 1966, Spektrum A 4/1.

Da alle deuterierten Verbindungen gaschromatographisch gereinigt werden mußten, wurde durch mehrmaliges Passieren von **11** (gleiches gilt für **12** und **14/15**) über die Carbowax-Säule (60°) überprüft, ob hierbei die Deuteriummarkierung äquilibriert und/oder ausgetauscht wird. In keinem Fall wurde meßbare Äquilibrierung bzw. D-Verlust festgestellt.

[6-2H]Hexadien-(1.2)-in-(5) (**12**): 7.25 g einer frisch destillierten Mischung aus **2**, **3**, **4** und Äther wurden in einer Mischung aus 9.4 g Triäthylamin, 10 g schwerem Wasser und 70 ccm DMF 8 Tage bei 40° belassen¹⁶. Dann wurde auf Eis gegeben, mit Äther aufgenommen und mit verdünnter Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt. Zur Entfernung des DMF wurde 4mal mit Wasser gewaschen und anschließend über Na₂SO₄ getrocknet. Die äther. Lösung wurde bei -35° aufbewahrt und aus ihr bei Bedarf **12** gaschromatographisch (Carbowax, 60°) abgetrennt.

Isotopenanalyse: Massenspektrum: 16.3% **4**, 74.7% **12**, 7.3% **19**, 1.7% **21**; NMR-Spektrum: 17% **4**, 75.5% **12**, 7.5% **19** + **21**.

IR (CCl₄): Bande bei 2603 (-C=C-D); keine Bande bei 2250/cm (^DC=C=C).

Die Pyrolyse (500°) von **11** und **12** wurde analog obiger Vorschrift für **4** durchgeführt. Ausb. 50%.

Isotopenanalyse von **14/15** (Massenspektrum):

14/15 aus **11**: 26.1% d₀-, 70.9% d₁- und 3.0% d₂-**14/15**.

14/15 aus **12**: 17.1% d₀-, 74.2% d₁-, 7.2% d₂- und 1.5% d₃-**14/15**.

Isomerisierung von **12**: 98 mg (1.2 mMol) **12** wurden bei 390° in der oben beschriebenen Apparatur isomerisiert. Wiedergewonnenes Ausgangsmaterial: 87 mg (89%).

IR (CCl₄): Banden bei 2597 (-C=C-D) und 2244/cm (^DC=C=C).

Isotopenanalyse (Massenspektrum): Vor der Isomerisierung: siehe oben; nach der Isomerisierung: 17.5% d₀-, 74.0% d₁-, 7.0% d₂- und 1.5% d₃-**11/12**.

[28/71]