

Chem. Ber. 114, 2609 – 2621 (1981)

Gasphasen-Reaktionen, 22<sup>1,2)</sup>

## Thermische Erzeugung von C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O: Vinylketen und Ethylidenketen

Shamsher Mohmand, Takakuni Hirabayashi und Hans Bock \*

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt,  
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt (M) 50

Eingegangen am 29. Dezember 1980

Die thermische HX-Abspaltung aus ungesättigten Carbonsäure-Derivaten  $H_3C-RC=CH-COX$  ist eine weitere Methode, die kurzlebigen Isomeren  $C_4H_3RO$  mit  $R = H, CH_3$  in der Gasphase zu erzeugen. Die temperaturabhängigen Änderungen der Produktmengen im beheizten Strömungssystem werden mit Hilfe von Photoelektronen-Spektren analysiert: Gestützt auf MNDO-Rechnungen und übereinstimmend mit Literaturbefunden wird dem Thermolyseprodukt die Vinylketen-Struktur  $H_2C=CR-HC=C=O$  zugeordnet. Die isomeren Alkyliidenketene  $H_3C-RC=C=C=O$  mit  $R = H, CH_3$  entstehen bei 760 K-Kurzwegpyrolyse von Alkyliidenmalonaten und lagern sich bei längerer Verweilzeit in der Heizzone in die thermodynamisch stabileren Vinylketen-Derivate um.

Gas Phase Reactions, 22<sup>1,2)</sup>

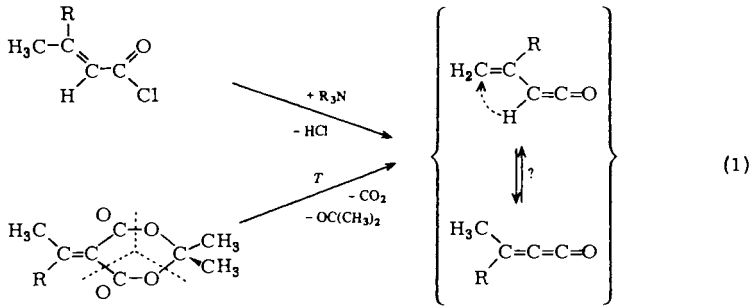
### Thermal Generation of C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O: Vinylketene and Ethylidenketene

Thermal HX elimination from unsaturated carboxylic acid derivatives  $H_3C-RC=CH-COX$  represents another method to generate the short-lived isomers  $C_4H_3RO$  with  $R = H, CH_3$  in the gas phase. The temperature-dependent changes of amounts of products in the heated flow system are analyzed by photoelectron spectra: based on MNDO calculations and in accordance with literature data, the vinylketene structure  $H_2C=CR-HC=C=O$  is assigned to the thermolysis product. The isomeric ethylidenketenes  $H_3C-RC=C=C=O$  with  $R = H, CH_3$  are produced in the 760 K short-path pyrolysis of ethylidenmalonates and rearrange on prolonged residence time in the heating zone into the thermodynamically more stable vinylketene derivatives.

Ketene  $R_2C=C=O$ <sup>3)</sup> sind wie die isovalenzelektronischen Allene  $R_2C=C=CH_2$  lediglich Anfangsglied einer (Hetero)Kumulen-Reihe  $R_2C[C]_nO$ . Unterdessen sind als weitere Glieder Methylenketen,  $H_2C=C=C=O$ , mikrowellen-spektroskopisch strukturbestimmt<sup>4)</sup> und die Existenz des nächsthöheren Homologen, Butatrienon,  $H_2C=C=C=C=O$ , wahrscheinlich gemacht worden<sup>5)</sup>. Andererseits war die Frage noch ungeklärt, ob die wasserstoffreichen Alkyl- oder Dialkyl-Derivate als Vinylketene oder als tautomere Ethylidenketene vorliegen (1).

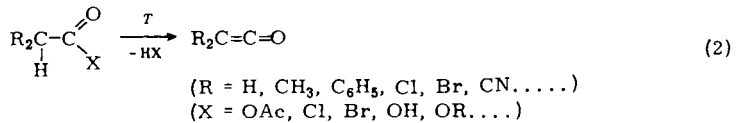
Schema (1) gibt zugleich die erstmalige Erzeugung in organischen Lösungsmitteln<sup>6)</sup> wieder sowie die Gasphasen-Thermolyse von Meldrum-Säurederivaten<sup>4,7)</sup>. Thermische<sup>8)</sup> wie basische<sup>9)</sup> Dehydrochlorierung sind in der Folgezeit weiter ausgebaut und z. B. durch thermische oder photochemische Retrodien-Spaltung<sup>10)</sup> sowie weitere

Chem. Ber. 114(1981)

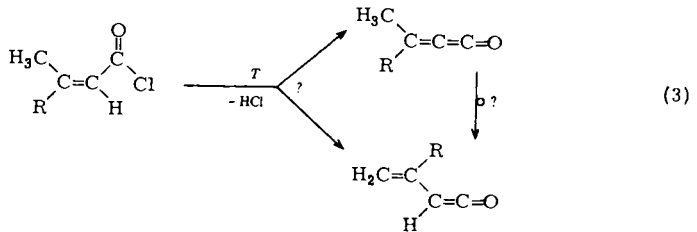


Pyrolyse-Reaktionen z. B. von Spiroketenen<sup>11)</sup> oder von (3-Buten-1-ynyl)ethylether<sup>12)</sup> ergänzt worden.

Ausgangspunkt der im folgenden beschriebenen Untersuchungen war die PE-spektroskopisch optimierte Ketenerzeugung in der Gasphase durch thermische HX-Abspaltung aus Carbonsäurechloriden<sup>3)</sup> gemäß (2).



Hier wird über die Pyrolyse  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonsäure-Derivate berichtet, die unter 1,2-Eliminierung zu Alkyldenketenen und entweder unter deren Tautomerisierung oder direkt unter 1,4-Eliminierung zu Vinylketen-Derivaten führen kann (3).



Auch die thermischen Zersetzungen von Derivaten der Meldrum-Säure nach (1) können anhand von PE-Spektren verfolgt und aus diesen weitere Informationen zum Strukturproblem Vinylketen/Ethylidenketen erhalten werden.

### A. Thermische Zersetzung $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonsäure-Derivate

Bei der Pyrolyse von Essigsäure-Derivaten  $\text{R}_2\text{HC}-\text{COX}$  zu Ketenen  $\text{R}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$  hatten sich als energetisch günstige „Abgangsmoleküle“ HX, welche bereits bei relativ niedrigen Temperaturen abgespalten werden, besonders  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{HCl}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  erwiesen<sup>3)</sup>. Diese drei Möglichkeiten wurden daher auch bei den  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäure-Derivaten untersucht.

**Carbonsäuren:** Die Thermolyse von Vynlessigsäure (1) und von *trans*-Crotonsäure (2) führt unter Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{CO}_2$  zu Gemischen von Vinylketen (3) und Propen (4) (Abb. 1).

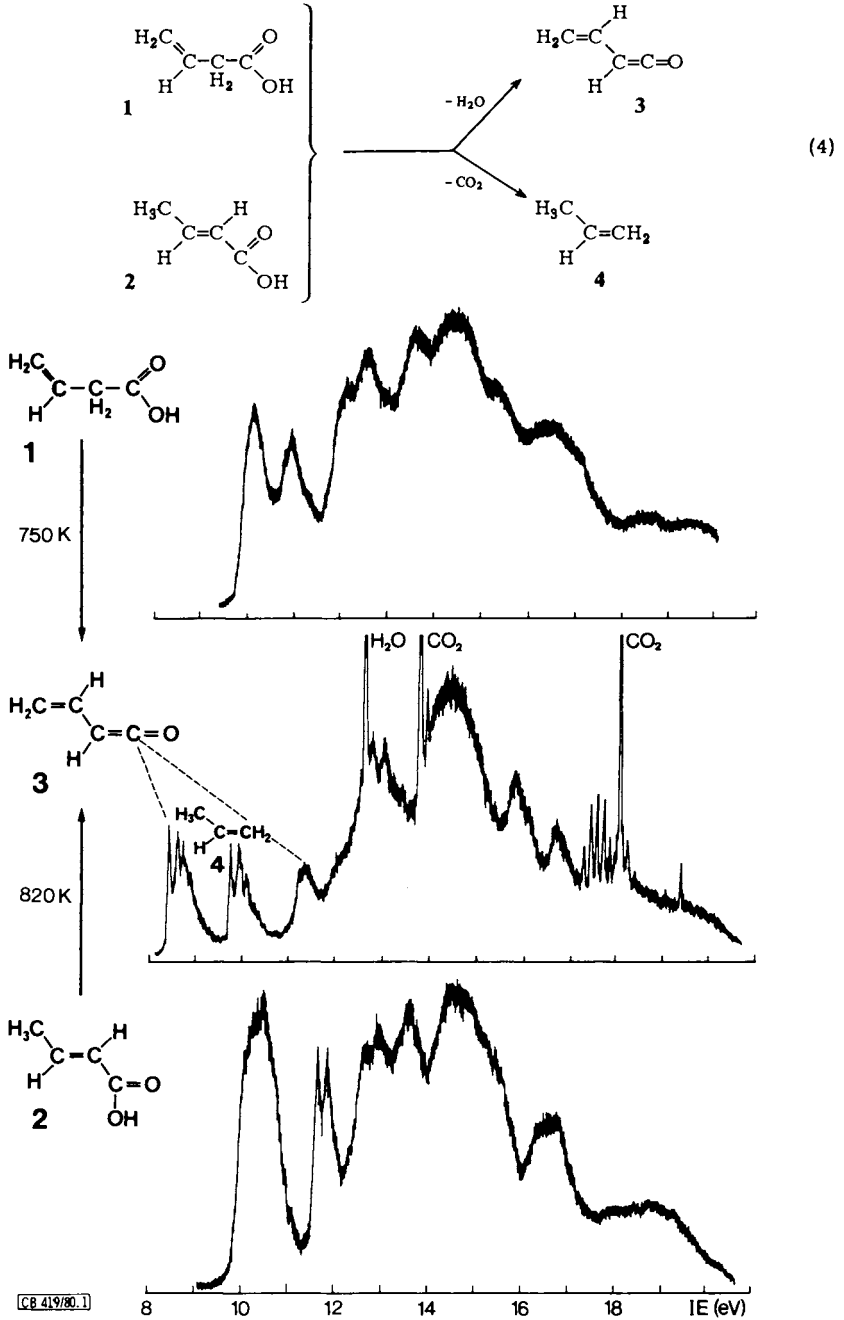
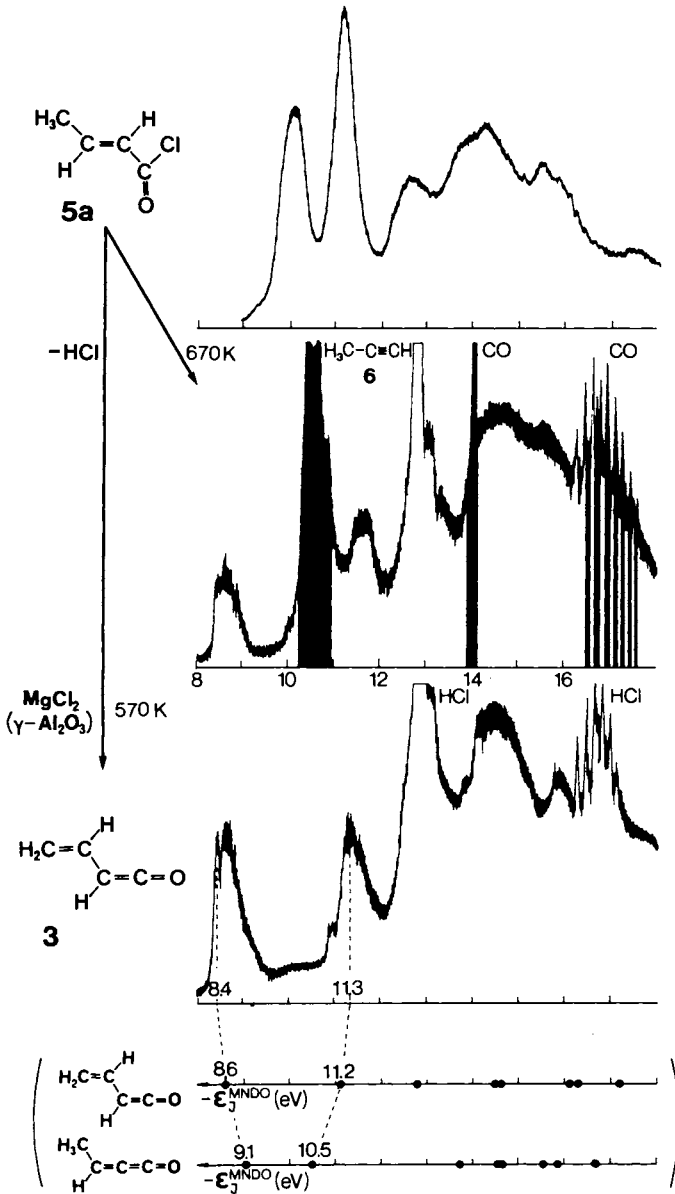


Abb. 1. PE-Spektren von Vinyllessigsäure (1), von *trans*-Crotonsäure (2) sowie ihres gleichartigen Pyrolysegemisches aus Vinylketen (3) und den Abspaltungsprodukten Propen (4), Wasser und Kohlendioxid

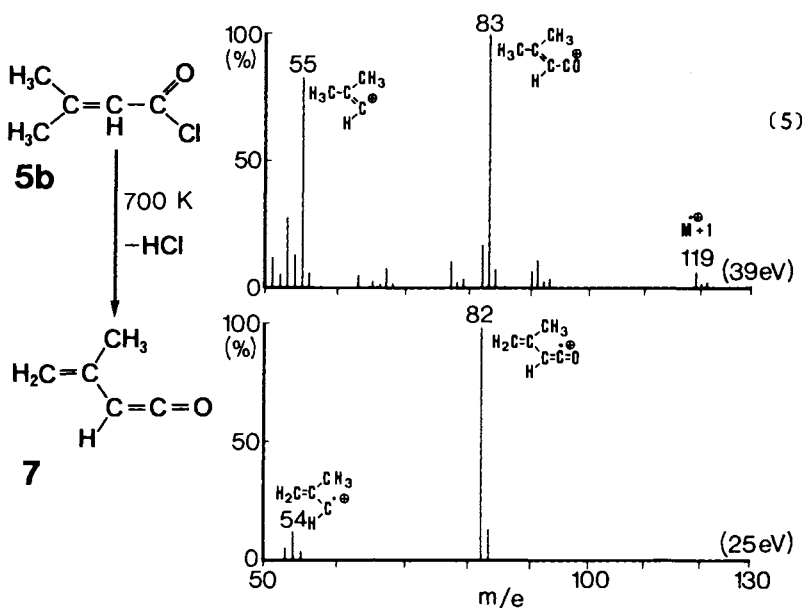
Beide Reaktionskanäle werden in etwa gleichzeitig beschriftet; nach den Bandenintensitäten der Produktgemische ist bei Vinyllessigsäure die Decarboxylierung und bei *trans*-Crotonensäure die Dehydratisierung geringfügig begünstigt (Abb. 1).



CB 419/80.2

Abb. 2. PE-Spektren von *trans*-Crotonoylchlorid (5a), seiner Thermolyse bei 670 K unter gleichzeitiger Bildung von Methylacetylen und CO sowie der  $\text{MgCl}_2$ -katalysierten HCl-Abspaltung bei 570 K zu Vinylketen (3) (Spektrenzuordnung gestützt auf MNO-Rechnungen)

**Carbonsäurechloride:** HCl-Abspaltung ist aus mehreren Gründen vorteilhaft, so läßt sich die relativ niedrige Zersetzungstemperatur durch heterogene Katalyse an  $\text{MgCl}_2$  auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  als Träger weiter senken (Abb. 2) und das entstandene HCl mit  $\text{NH}_3$  als  $\text{NH}_4\text{Cl}$  aus dem Gasraum abscheiden, um das PE-Spektrum der reinen Substanz – hier z. B. Isopropenylketen (**7**)<sup>13</sup> – zu erhalten (1). Das Thermolysegemisch kann zusätzlich massenspektroskopisch charakterisiert werden (vgl. Exp. Teil).



Wie aus (5) ersichtlich, erniedrigen sich nach HCl-Abspaltung die Hauptmassen  $m/e$  des Fragmentierungsmusters jeweils um 1 Masseneinheit. Der Vinylketen-Strukturvorschlag für das gebildete Reaktionsprodukt erfolgt ausgehend von Literaturbefunden<sup>6-12</sup> und wird durch die Ergebnisse von MNDO-Berechnungen gestützt: Gesamtenergien  $E_{\text{gesamt}}^{\text{MNDO}}$  sowie die Bildungsenthalpien  $\Delta H_f^{\text{MNDO}}$  liegen für beide Derivate jeweils unter denen der isomeren Alkyldenketene (vgl. Abschnitt B). Die Differenzen zwischen erster und zweiter vertikaler Ionisierungsenergie  $\Delta IE_{1,2}$  aus den PE-Spektren lassen sich nach *Koopmans'*  $\Delta IE_{1,2} = -\Delta \epsilon_{1,2}^{\text{MNDO}}$  mit den MNDO-Eigenwertdifferenzen  $-\Delta \epsilon_{1,2}^{\text{MNDO}}$  für Vinylketene besser korrelieren als mit denen der tautomeren Alkyldenketene (Abb. 2 und 3).

Die Thermolyseergebnisse für die beiden  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäurechloride können wie in (6) zusammengefaßt werden.

Beim Monomethyl-Derivat **5a** ( $\text{R} = \text{H}$ ) öffnen sich bei 670 K zwei Reaktionskanäle: abgespalten wird HCl zu Vinylketen (**3**) oder HCl + CO unter Umlagerung zu Methylacetylen (**6**). Die HCl-Abspaltung läßt sich mit  $\text{MgCl}_2$  auf  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  heterogen katalysieren, so daß bei der um  $100^\circ\text{C}$  niedrigeren Zersetzungstemperatur die Bildung von  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} + \text{CO}$  vermieden werden kann (Abb. 2). Die Thermolyse des Dimethyl-Derivates **5b** verläuft auch bei 700 K einheitlich. Nach mehrstündiger Laufzeit haben sich an der Rohrwand außerhalb der Ofenzone Kristalle abgeschieden, die massen-

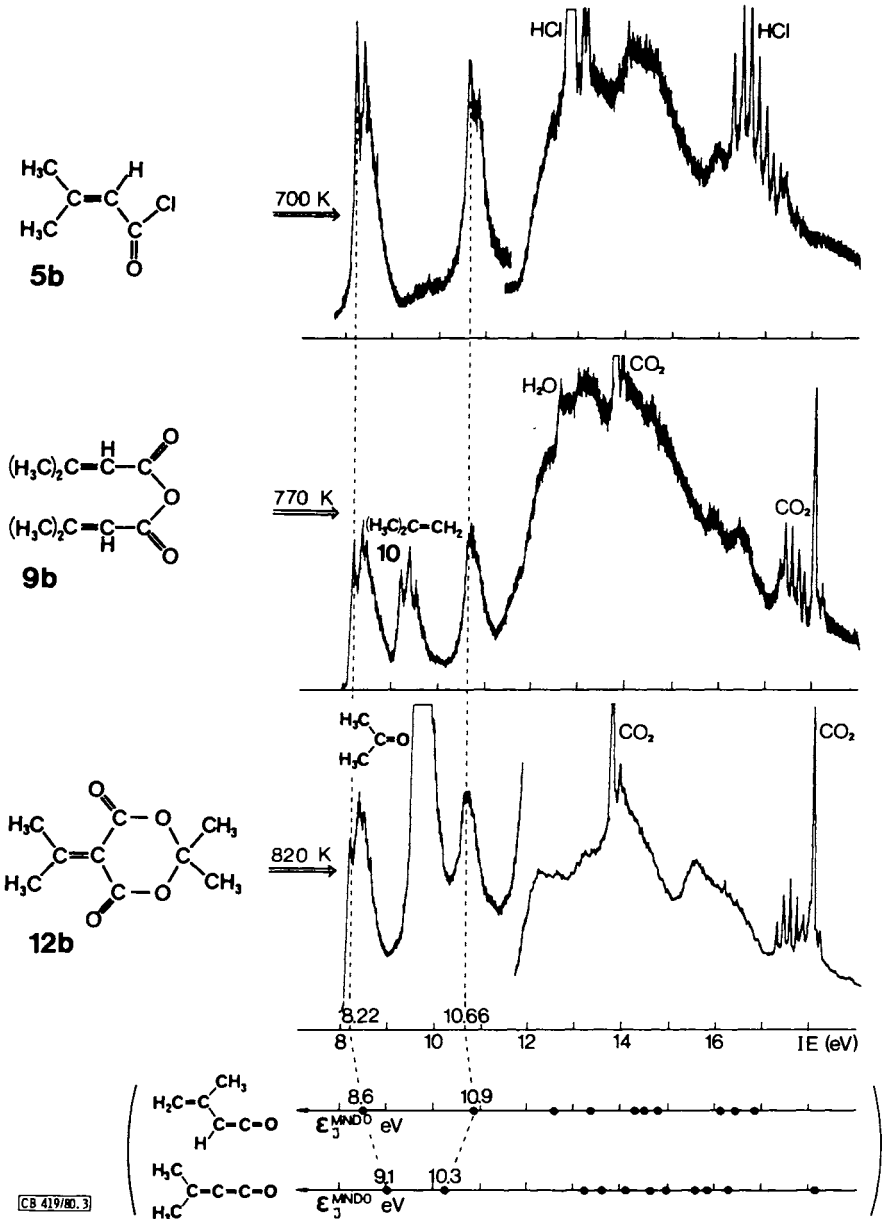
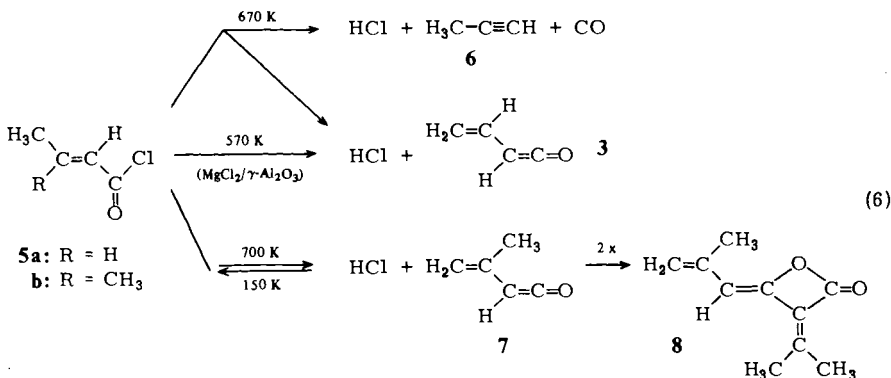
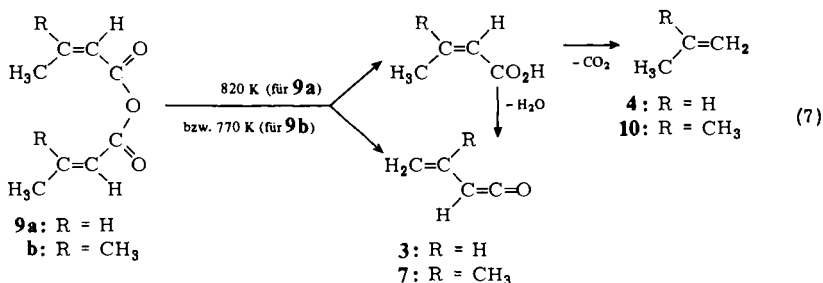


Abb. 3. PE-Spektren der Isoprenylketen (7) enthaltenden Pyrolysegemische aus 3,3-Dimethylacryloylchlorid (**5b**) (mit HCl), aus Bis(3,3-dimethylacrylsäure)anhydrid (**9b**) (mit Isobuten (**10**), H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub>) sowie aus Isopropylidenmalonsäure-isopropylidenester (**12b**) (mit Aceton und CO<sub>2</sub>) (Strukturzuordnung gestützt auf MNDO-Rechnungen)

spektroskopisch als Dimeres charakterisiert werden und vermutlich die Diketen-analoge Struktur **8**<sup>6)</sup> aufweisen. Friert man das 700 K-Gasgemisch in einer nachgeschalteten, auf 150 K gekühlten Falle aus, so lässt sich PE-spektroskopisch erneut das durch Rekombination (?) entstandene Startprodukt 3,3-Dimethylacryloylchlorid (**5b**) nachweisen.



**Carbonsäureanhydride:** Die Pyrolyse verläuft in zwei Stufen, da die zunächst beobachtbaren Vinylessigsäure-Derivate bei den Zersetzungstemperaturen von 820 K oder 770 K weiter entweder CO<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>O abspalten (Gl. (7), Abb. 3).



Das Pyrolyse-PE-Spektrum von Bis(3,3-dimethylacrylsäure)anhydrid (**9b**) (Abb. 3) stimmt hiermit überein: relativ zu den ausgeprägten CO<sub>2</sub>-Schwingungsfeinstrukturen bei 13.8, 17.6 und 18.1 eV<sup>14)</sup> sind die von H<sub>2</sub>O bei 12.6 und 14.7 eV<sup>14)</sup> weniger stark ausgeprägt. Deutlich erkennt man bei 9.24 eV<sup>15)</sup> die schwingungsfeinstrukturierte  $\pi$ -Ionisierungsbande des überwiegend gebildeten Isobutens (**10**) (Abb. 3).

Eine elegante Methode zur Darstellung von Alkylikeneten stellt die thermische Zersetzung von 5-Alkyliiden-2,2-dimethyl-1,3-dioxan-4,6-dionen (Alkyliidenmalonaten)<sup>4-8)</sup> dar (1). Das Pyrolyse-PE-Spektrum des hier als Beispiel gewählten Isopropyliden-Derivates der Meldrum-Säure (Abb. 3) zeigt neben den beiden bereits aus anderen Thermolysen identifizierten Banden von Isopropylketen die Ionisierungsmuster von Aceton (IE<sub>1</sub> = 9.70 eV<sup>16)</sup>) und CO<sub>2</sub>. Die PE-spektroskopisch bis zum Verschwinden der Edukt-Banden optimierte Zersetzungstemperatur liegt mit 820 K über der des zugehörigen Säurechlorids (Abb. 3: 700 K) und der des Säureanhydrids (Abb. 3: 770 K).

Die PE-spektroskopisch verfolgten Thermolysen  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonsäure-derivate führen somit zu den in Tab. 1 zusammengestellten Zersetzungsprodukten.

Tab. 1. Thermolyseprodukte  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonsäurederivate

Derivat	$T_{\text{optimal}}$	- XY	Produkte (R = H, CH <sub>3</sub> )
$  \begin{array}{c}  \text{H}_3\text{C} \\  \diagdown \\  \text{C}=\text{C} \\  \diagup \quad   \\  \text{H} \quad \text{CO}_2\text{H} \\  \mathbf{1}  \end{array}  $	750 K	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub>	$  \begin{array}{c}  \diagup \text{C}=\text{C} \diagdown \\    \quad   \\  \text{C}=\text{C}=\text{O} \quad \text{H}_3\text{C} \\    \quad   \\  \text{C}=\text{C}  \end{array}  $
$  \begin{array}{c}  \text{H}_3\text{C} \\  \diagdown \\  \text{C}=\text{C} \\  \diagup \quad   \\  \text{R} \quad \text{CO}_2\text{H} \\  \mathbf{2}  \end{array}  $	< 820 K <sup>a)</sup>	H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub>	$  \begin{array}{c}  \diagup \text{C}=\text{C} \diagdown \\    \quad   \\  \text{C}=\text{C}=\text{O} \quad \text{H}_3\text{C} \\    \quad   \\  \text{C}=\text{C} \quad \mathbf{b)}  \end{array}  $
$  \begin{array}{c}  \text{H}_3\text{C} \\  \diagdown \\  \text{C}=\text{C} \\  \diagup \quad   \\  \text{H} \quad \text{COCl} \\  \mathbf{5a}  \end{array}  $	670 K (570 K) <sup>c)</sup>	HCl, CO HCl	$  \begin{array}{c}  \diagup \text{C}=\text{C} \diagdown \\    \quad   \\  \text{C}=\text{C}=\text{O} + \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{CH} \quad (8) \\    \quad   \\  \text{C}=\text{C} \\    \quad   \\  \text{C}=\text{C}=\text{O}  \end{array}  $
$  \begin{array}{c}  \text{H}_3\text{C} \\  \diagdown \\  \text{C}=\text{C} \\  \diagup \quad   \\  \text{H}_3\text{C} \quad \text{COCl} \\  \mathbf{5b}  \end{array}  $	700 K	HCl	$  \begin{array}{c}  \diagup \text{C}=\text{C} \diagdown \\    \quad   \\  \text{C}=\text{C}=\text{O} \\    \quad   \\  \text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \\    \quad   \\  \text{C}=\text{C}=\text{O}  \end{array}  $
$  \left( \begin{array}{c}  \text{H}_3\text{C} \\  \diagdown \\  \text{C}=\text{C} \\  \diagup \quad   \\  \text{R} \quad \text{CO} \\  \mathbf{9a, b}  \end{array} \right)_2\text{O}  $	≤ 800 K <sup>a)</sup>	$  \begin{array}{c}  \text{H}_3\text{C} \\  \diagdown \\  \text{C}=\text{C} \\  \diagup \quad   \\  \text{R} \quad \text{COOH} \\  \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2  \end{array}  $	$  \begin{array}{c}  \diagup \text{C}=\text{C} \diagdown \\    \quad   \\  \text{C}=\text{C}=\text{O} \\    \quad   \\  \text{C}=\text{C} \\    \quad   \\  \text{H}_3\text{C} \quad \mathbf{b)} \\    \quad   \\  \text{C}=\text{C}  \end{array}  $

a) Zersetzungstemperaturen  $T(\text{R} = \text{H}) > T(\text{R} = \text{CH}_3)$ . - b) Bei  $\text{R} = \text{CH}_3$  entsteht ausschließlich Isobuten. - c) Heterogen katalysiert mit  $\text{MgCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Hervorgehoben sei: Beide isomeren Carbonsäuren – Vynlessigsäure (**1**) und Crotonsäure (**2**) – spalten simultan sowohl H<sub>2</sub>O zu Vinylketen sowie CO<sub>2</sub> zu Propen ab. Dagegen zersetzt sich das Methyl-Derivat, 3,3-Dimethylacrylsäure (**2**, R = CH<sub>3</sub>), ausschließlich über den CO<sub>2</sub>-Reaktionskanal zu Isobuten. Die HCl-Abspaltung aus Säurechloriden läßt sich mit  $\text{MgCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  heterogen katalysieren und so die HCl + CO-Zersetzung zu Methylacetylen vermeiden; das Methyl-Derivat **5b** liefert auch unkatalysiert ausschließlich Isopropenylketen. Aus den beiden Säureanhydriden **9a, b** mit R = H, CH<sub>3</sub> entsteht in der 1. Stufe Keten und  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Säure; letztere zerfällt in 2. Stufe wie bei den Carbonsäure-Derivaten beschrieben entweder zu Vinylketen und Propen (R = H) oder ausschließlich zu Isobuten (R = CH<sub>3</sub>).

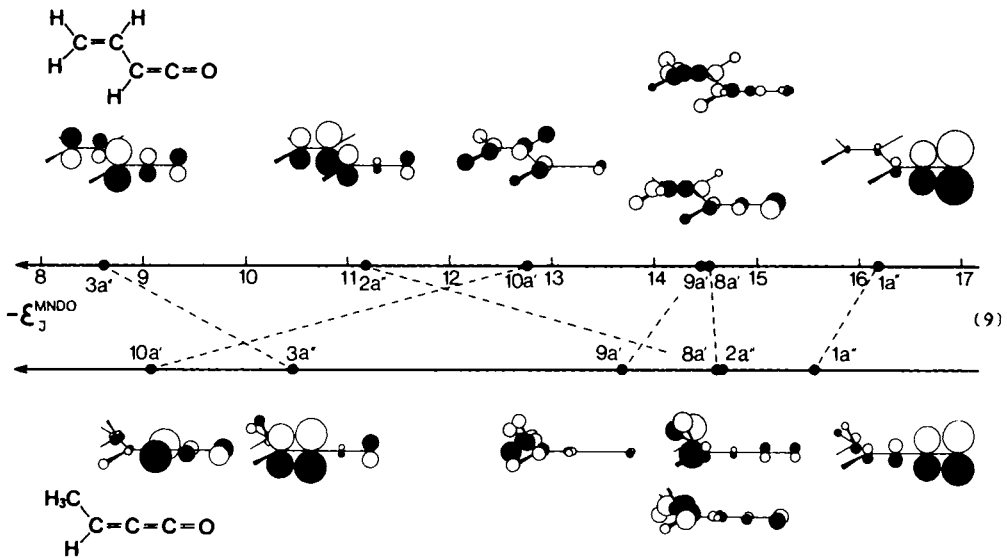
Zusammenfassend ist daher festzustellen: Unter den gewählten Reaktionsbedingungen – insbesondere bei einem Abstand von etwa 30 cm zwischen Ende der Heizzone und Ionisationskammer – läßt sich als einziges Isomeres PE-spektroskopisch Vinylketen nachweisen.

## B. Zuordnung des Vinylketen-PE-Spektrums und MNDO-Rechnungen für die Strukturisomeren

Die bei verschiedenartigen Zersetzungsreaktionen (Tab. 1) registrierten PE-Spektren von Vinylketen (**3**) (vgl. z. B. Abb. 2) sowie seines Methyl-Derivates **7** (vgl. Abb. 3) zeigen im niederenergetischen Bereich zwei isolierte charakteristische Banden. Die



Koopmans' Korrelation  $IE_{1,2} = -\epsilon_{1,2}^{MNDO}$  mit den zugehörigen MNDO-Eigenwerten (Abb. 2: unten) wurde bereits zur Identifizierung des Isomeren Vinylketen als in der Gasphase vorhandener Spezies herangezogen. Die zugehörigen MNDO-Eigenfunktionen (9) sagen als Sequenz der Radikalkation-Zustände voraus: Die beiden niedrigsten,  $\bar{X}(^2A'')$  und  $\bar{A}(^2A'')$ , sind Keten- $\pi$ -Zustände ( $\pi_3$  antibindend und  $\pi_2$  nichtbindend) mit  $\pi_{\text{vinyl}}$ -Anteil. Es folgen drei  $\sigma_{CC}$ -Zustände und danach der bindende  $\pi_3$ -Zustand mit Hauptanteil am Keten-Sauerstoff. Im PE-Spektrum (Abb. 2) liegt mindestens einer dieser Zustände unter der starken HCl-Bande; weitere überlappen zu dem Ionisationshügel zwischen 13.5 und 15.5 eV.

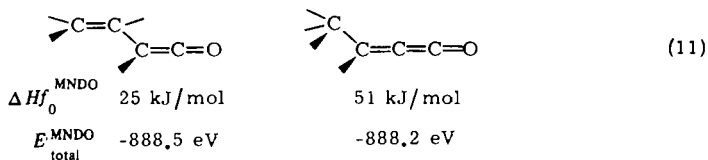
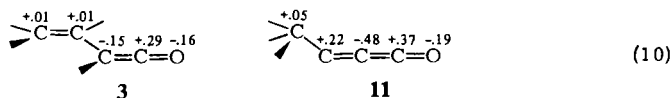


Das Orbital-Schema (9) enthält zugleich die MNDO-Rechenresultate für das isomere Ethylidenketen. Symmetrie-Korrelation zeigt wesentliche Änderungen der Orbitalsequenz: Für den Radikalkation-Grundzustand wird ebenfalls eine Ladungsverteilung vom Keten- $\pi$ -Typ vorausgesagt; jedoch liegt diese für das 4-Zentren- $\pi$ -System nunmehr in der Molekülebene, d. h. offensichtlich ist die Verteilung der positiven Ladung  $\pi(C=\overset{\oplus}{C}=O)$  für Ketene allgemein begünstigt. Der zweite  $M^{\oplus}$ -Zustand hat seine positive Ladung überwiegend im  $\pi(>C=C=)$ -System (9). Wiederum sollte nach drei  $\sigma$ -Zuständen der bindende  $\pi$ -Zustand mit Hauptanteil am Keten-Sauerstoff folgen.

Für den Vergleich der beiden Isomeren  $C_4H_4O$  lassen sich weitere MNDO-Rechenresultate heranziehen. So resultieren für den Grundzustand der Neutrale Moleküle die MNDO-Ladungsverteilungen (10).

Wie ersichtlich, ist die für Vinylketen berechnete Ladungsverteilung ausgeglichener. Übereinstimmend werden für Vinylketen günstigere Bildungsenthalpie und negativere Gesamtenergie berechnet, s. (11).

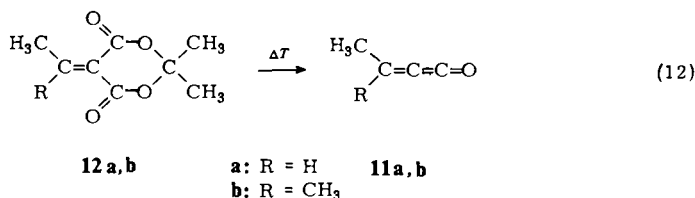
Die Unterschiede sind bei den Methyl-Derivaten noch geringer ( $\Delta\Delta H_f^{MNDO} = 19$  kJ/mol,  $\Delta E_{\text{total}}^{MNDO} = 0.2$  eV), so daß zumindest das thermodynamisch nur wenig



ungünstigere Isopropylidenketen (**11b**) bei geeigneter Versuchsführung PE-spektroskopisch als Thermolyseprodukt nachweisbar sein sollte.

### C. Kurzweg-Pyrolyse von Alkylidenmalonaten

Bei der zweistufigen Carbonsäureanhydrid-Pyrolyse (7) wird außer der Carbonsäure als zugehöriges Spaltprodukt das Alkylidenketen  $\text{H}_3\text{C}-\text{RC}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$  erwartet. Alle Versuche, die Verweilzeit herabzusetzen – z. B. durch Verkürzung der Wegstrecke zwischen Ofenende und Meßstelle im Gerät PS 16 oder durch Erhöhung der Durchflußgeschwindigkeit – blieben erfolglos. Erst der wesentlich geringere Meßdruck und die bis auf etwa 5 cm herabsetzbare Weglänge in einem neuentwickelten PE-Spektrometer (vgl. exp. Teil) ermöglichte es, Alkylidenketene bei der thermischen Zersetzung von Alkylidenmalonaten<sup>4-8</sup> gemäß (12) nachzuweisen (Abb. 4).



Für das nach MNDO-Rechnungen (Abschnitt B) stabilere Derivat Isopropylidenketen (**11b**) läßt sich unter den Versuchsbedingungen von  $10^{-6}$  Torr und 40 cm Weglänge keine Isomerisierung nachweisen.

Demgegenüber zersetzt sich das Ethylidenmalonat **12a** je nach den Versuchsbedingungen bei  $10^{-6}$  Torr Druck und 5 cm Weglänge zu Ethylidenketen (**11a**) (Abb. 4: A), bei  $10^{-6}$  Torr und 40 cm Weglänge zu einem Gemisch von **11a** und Vinylketen (**3**) (Abb. 4: B) sowie schließlich bei  $10^{-1}$  Torr zu **3** (Abb. 4: C sowie Abb. 2). Der Nachweis erfolgt dabei jeweils anhand der nach den MNDO-Berechnungen über *Koopmans'* Korrelation  $-\Delta\epsilon_{1,2}^{\text{MNDO}} = \Delta\text{IE}_{1,2}$  erwarteten unterschiedlichen Differenzen, die für Ethylidenketen etwa 1.6 eV und für das isomere Vinylketen etwa 2.7 eV betragen (Abb. 4).

Die nach den Versuchs- und Rechenergebnissen zu folgernde Stabilitätsreihenfolge  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{O} < (\text{H}_3\text{C})\text{HC}=\text{C}=\text{C}=\text{O} < (\text{H}_3\text{C})_2\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$  läßt sich weiterhin durch Pyrolyse von Acrylsäureanhydrid (**13**) stützen, die gemäß (13) ausschließlic

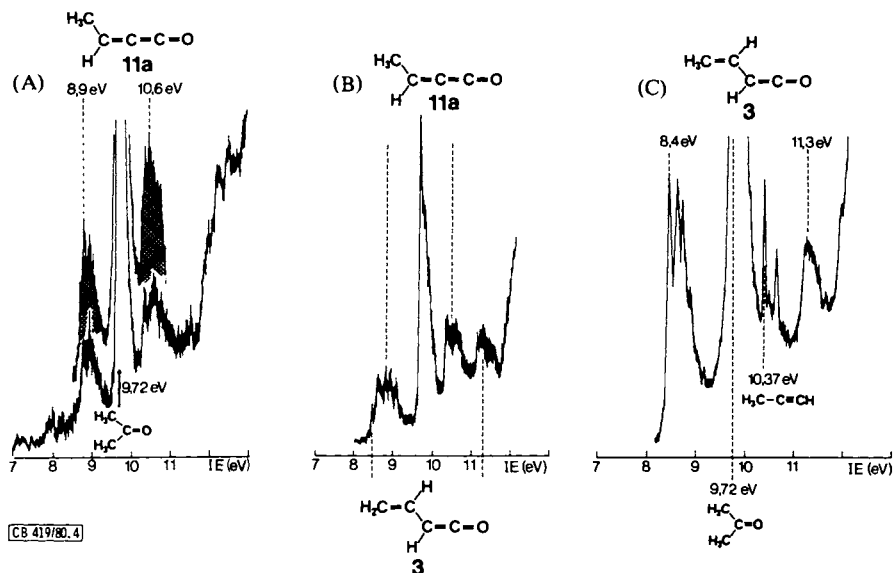
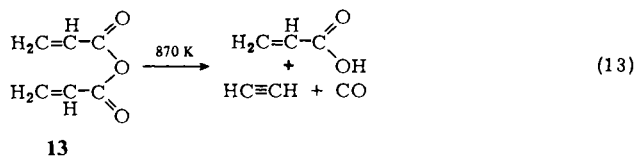


Abb. 4. PE-Spektrum der Gasphasen-Pyrolyse von Ethyldenmalonsäure-isopropylidenester (**12a**) zu (A) Ethyldenketen (**11a**) bei 5 cm Weglänge (vgl. exp. Teil: UPG 200, interner Ofen), (B) zu einem Gemisch mit Vinylketen (**3**) bei 40 cm Weglänge und (C) zu reinem Vinylketen (**3**) bei  $10^{-1}$  Torr (vgl. exp. Teil: PS 16)



Zusammenfassend ist somit festzuhalten: Die Pyrolyse von Alkylidenmalonaten ergibt unter  $\text{CO}_2$ - und  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CO}$ -Abspaltung die entsprechenden Alkylidenketene. Diese isomerisieren bereits in der Gasphase zu den entsprechenden Vinylketenen, die auch bei der Pyrolyse der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäure-Derivate entstehen. Je nach Verweilzeit (vgl. exp. Teil: Druck und Abstand Ende Heizzone bis zur Ionisierungskammer) wird entweder das eine oder das andere Isomere oder ein Gemisch beider PE-spektroskopisch an der unterschiedlichen Differenz der beiden ersten Ionisierungsenergien erkannt.

Die Untersuchungen wurden von der *Universität Frankfurt* u. a. durch Beschaffung des neuen Photoelektronen-Spektrometers sowie von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* durch Personal- und Sachmittel gefördert.

## Experimenteller Teil

**Durchführung der Pyrolysen:** Die an das PE-Spektrometer angeschlossenen Apparaturen wurden jeweils über dessen Vakuumpumpe evakuiert. Anschließend wurde ab etwa 500 K Ofentemperatur in 50 K-Schritten jeweils das Reaktionsintervall auf  $\pm 20$  K optimiert.

Der für die HCl-Abspaltung verwendete Katalysator wurde aus  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (200  $\text{m}^2/\text{g}$ ) durch Tränken mit 5proz.  $\text{MgCl}_2$ -Lösung hergestellt, im Quarzrohr zwischen Quarzwollepfropfen fixiert und unter PE-spektroskopischer Kontrolle bis zum Verschwinden der Wasserbande bei 12.61 eV getrocknet.

*Photoelektronen-Spektren* wurden mit einem Perkin Elmer PS 16 und die Kurzweg-Spektren mit einem Leybold-Heraeus UPG 200 aufgenommen. Der Arbeitsdruck betrug im PS 16 etwa 0.1 Torr und im UPG 200 etwa  $10^{-6}$  Torr. Alle PE-Spektren wurden jeweils mit den Ionisierungsbanden  ${}^2\text{P}_{3/2}(\text{Xe}) = 12.13$  und  ${}^2\text{P}_{3/2}(\text{Ar}) = 15.76$  eV geeicht.

*Massenspektren* registrierte ein MAT CH7, an dessen Schubstange über ein Präzisionsventil die vorstehend beschriebene PES-Pyrolyseapparatur angeschlossen wurde. Die Pyrolyse von 3,3-Dimethylacryloylchlorid (**5b**) erfolgte bei  $5 \cdot 10^{-5}$  Torr in einer Quarzspirale vor der Ionenquelle des Massenspektrometers. Um nachträgliche Elektronenstoß-Fragmentierung zu vermeiden, wurden die Messungen bei 25 eV durchgeführt. Das Pyrolysemassenspektrum (**5**) zeigt bei  $m/e = 82$  einen Molekül-Ionen-Peak für Isopropenylketen (**7**). Der Masseneinheit  $m/e = 54$  entspricht das durch CO-Abspaltung gebildete Bruchstück  $\text{H}_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3) - \overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}$ . Die restlichen Massenspektren z. B. des dimeren Vinylketens wurden über ein beheiztes Einlaßsystem aufgenommen.

*Darstellung der Verbindungen* erfolgte nach der jeweils angegebenen Literatur; alle Substanzen waren spektroskopisch (MS, NMR, PES) rein.

*Crotonoylchlorid (5a)*<sup>17)</sup>, aus Crotonsäure und Phosphorpentachlorid, destillierte bei 114–115 °C.

*3,3-Dimethylacryloylchlorid (5b)*<sup>18)</sup> wurde aus 3,3-Dimethylacrylsäure mit Phosphortrichlorid bei 100 °C hergestellt und bei 145–147 °C destilliert.

*Crotonsäureanhydrid (9a)*<sup>19)</sup>, aus Crotonsäure mit Acetanhydrid, destillierte bei 120–121 °C.

*Bis(vinylelessigsäure)anhydrid*, analog Lit.<sup>19)</sup> aus Vinylelessigsäure mit Acetanhydrid hergestellt, wies Sdp. 88 °C/4 Torr auf.

*Bis(3,3-dimethylacrylsäure)anhydrid (9b)*, analog Lit.<sup>19)</sup> aus 3,3-Dimethylacrylsäure und Acetanhydrid hergestellt, destillierte mit Sdp. 125 °C/6 Torr.

*Ethylidenmalonsäure-isopropylidenester (12a)*<sup>20)</sup> wurde aus dem Na-Salz der Meldrumsäure mit Acetaldehyd gewonnen und durch Kugelrohrdestillation bei 90–115 °C/0.05 Torr gereinigt, Schmp. 51–53 °C.

*Isopropylidenmalonsäure-isopropylidenester (12b)*<sup>21)</sup> wurde aus Meldrumsäure mit Aceton in absol. Pyridin erhalten, aus Ethanol/Wasser umkristallisiert und sublimiert, Schmp. 76 °C.

*MNDO-Berechnungen* erfolgten mit dem uns von M. J. S. Dewar und W. Thiel freundlicherweise überlassenen Programm<sup>22)</sup>, dem zur Geometrieoptimierung eine Fletcher-Powell-Subroutine vorgeschaltet ist. Ausgangspunkt sind die Strukturparameter von Keten<sup>23)</sup> und Butatrien<sup>5)</sup>.

1) 21. Mitteil.: H. Bock, T. Hirabayashi und S. Mohmand, Chem. Ber. **114**, 2595 (1981), vorstehend. Zugleich 102. Mitteil. über Photoelektronen-Spektren und Moleküleigenschaften.

2) Teil der Dissertation S. Mohmand, Univ. Frankfurt (M) 1981.

3) Zur thermischen Darstellung von Ketenen vgl. auch H. Bock, T. Hirabayashi, S. Mohmand und B. Solouki, Angew. Chem. **89**, 106 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 105 (1977).

4) R. F. C. Brown, F. W. Eastwood und G. L. McMullen, Aust. J. Chem. **30**, 179 (1977).

5) R. D. Brown, R. F. C. Brown, F. W. Eastwood, P. D. Godfrey und D. McNaughton, J. Am. Chem. Soc. **101**, 4705 (1979).

6) G. B. Payne, J. Org. Chem. **31**, 718 (1966).

- 7) R. F. C. Brown, F. W. Eastwood und K. J. Harrington, Aust. J. Chem. **27**, 2373 (1974).
- 8) R. F. C. Brown, F. W. Eastwood und G. L. McMullen, Aust. J. Chem. **30**, 179 (1977), und die dort angeführten vorangehenden Arbeiten.
- 9) R. W. Holder, H. S. Freiman und M. F. Stefanchik, J. Org. Chem. **41**, 3303 (1976), sowie zitierte Literatur.
- 10) J. L. Ripoll, Tetrahedron **33**, 389 (1977).
- 11) G. Rousseau, R. Bloch, P. le Perchec und J. M. Conia, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1973**, 795.
- 12) J. K. Terlouw, P. C. Burgers und J. L. Holmes, J. Am. Chem. Soc. **101**, 226 (1979).
- 13) H. Bock, B. Solouki, G. Bert, T. Hirabayashi, S. Mohmand und P. Rosmus, Nachr. Chem. Tech. Lab. **26**, 634 (1978).
- 14) Vgl. z. B. D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker und C. R. Brundle, Molecular Photoelectron Spectroscopy, S. 103 f. und S. 113 f., Wiley-Interscience, London 1970.
- 15) Vgl. z. B. G. Bieri, F. Burger, E. Heilbronner und J. P. Maier, Helv. Chim. Acta **60**, 2213 (1977), sowie zitierte Literatur.
- 16) Vgl. z. B. K. Kimura und S. Katsumata, Hel Photoelectron Spectra of Organic Compounds, Monograph 25, Research Institute of Applied Electricity, Hokkaido University, Sapporo/Japan 1978, und zitierte Literatur.
- 17) W. Autenrieth und P. Spiess, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 191 (1901).
- 18) V. Auwers, Liebigs Ann. Chem. **421**, 41 (1920).
- 19) A. M. Clover und G. F. Richmond, J. Am. Chem. Soc. **29**, 179 (1903), sowie F. Richter und H. Reeb, Helv. Chim. Acta **6**, 450 (1923).
- 20) P. Margaretha und O. E. Polansky, Tetrahedron Lett. **1969**, 4983.
- 21) G. Swoboda, J. Swoboda und F. Wessely, Monatsh. Chem. **95**, 1283 (1964).
- 22) M. J. S. Dewar und W. Thiel, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4899 (1977), sowie **100**, 3607 (1978).
- 23) Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions, Spec. Publ. No. 11, Chem. Soc., London 1958.

[419/80]