

Thermische Umlagerungen, XVIII<sup>1)</sup>

## Die Gasphasenpyrolyse von Cyclopropylacetylen

Henning Hopf\* und Gerhard Wachholz

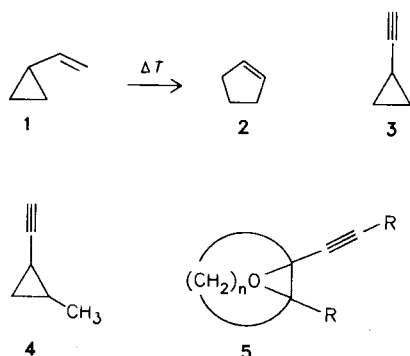
Institut für Organische Chemie, Technische Universität Braunschweig,  
Hagenring 30, D-3300 Braunschweig

Eingegangen am 16. Februar 1987

Thermal Rearrangements, XVIII<sup>1)</sup>. — Gas Phase Pyrolysis of Cyclopropylacetylene

The gas phase pyrolysis of cyclopropylacetylene (**3**) has been investigated in a flow system between 600 and 900°C. At the lower temperature limit **3** isomerizes to give 1,2,4-pentatriene (**9**), *cis*- (**10**) and *trans*-3-penten-1-yne (**11**), as well as 1-penten-4-yne (**12**), all isomers being formed in roughly equal amounts. At 850°C none of these C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>-hydrocarbons is formed; rather, 1,3-cyclopentadiene (**13**), benzene (**14**), toluene (**15**), indene (**16**), naphthalene (**17**), and acenaphthylene (**18**) are the major constituents of a complex pyrolysate. The mechanisms of formation of the major pyrolysis products are discussed.

Die thermische Ringerweiterung von Vinylcyclopropan (**1**) zu Cyclopenten (**2**), erstmals von Neureiter<sup>2)</sup> und kurz danach auch von Overberger und Borchert<sup>3)</sup> beobachtet, zählt zu den am sorgfältigsten untersuchten Pyrolysereaktionen<sup>4)</sup>. Sie läßt sich auf zahlreiche Derivate von **1** übertragen und ist insbesondere dann von präparativem Wert, wenn das Vinylcyclopropan-System bereits in ein Ringsystem inkorporiert ist<sup>5)</sup>. Im Rahmen unserer Arbeiten über das thermische Verhalten hochungesättigter Kohlenwasserstoffe (Alkine, Allene, Cumulene)<sup>1,6,7)</sup> interessierte uns die Gasphasenpyrolyse von Cyclopropylacetylen (**3**), des acetylenischen Pendantes zu **1**. Obwohl bereits thermische Isomerisierungsreaktionen mit 1-Ethynyl-2-methylcyclopropan<sup>8)</sup> (**4**) und mit acetylenischen Epoxiden wie **5** durchgeführt worden sind<sup>5,9)</sup>, wobei sich die letzteren als Edukte für Ringerweiterungsreaktionen um drei Kohlenstoffatome eignen, existieren entsprechende Untersuchungen für das Stammsystem **3** noch nicht<sup>10)</sup>. Mit der vorliegenden Arbeit wird eine qualitative Produktanalyse vorgelegt; eine quantitative Ermittlung der Aktivierungsparameter des Thermolyseverhaltens von **3** soll zu einem späteren Zeitpunkt erfolgen.

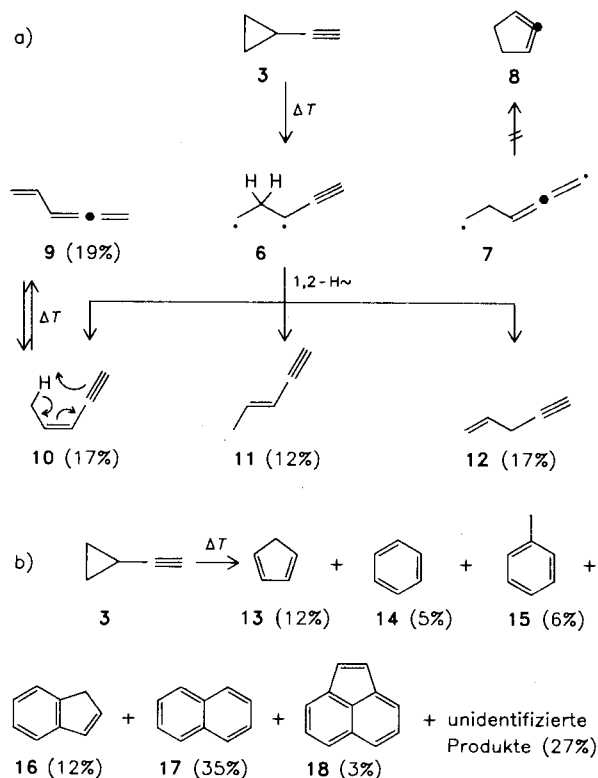


Von den in der Literatur beschriebenen Methoden zur Herstellung von **3** erwies sich das jüngst von Schrupf beschriebene Verfahren<sup>11)</sup> hinsichtlich Ausbeute und Reinheit des Produkts als allen anderen Darstellungsverfahren<sup>12,13)</sup> weit überlegen.

Die Pyrolyse von **3** wurde im Temperaturbereich von 600–900°C bei 20 Torr im Strömungsrohr bei einer Kontaktzeit von wenigen Sekunden durchgeführt, und das Pyrolysat in nachgeschalteten Kühlfallen (fl. Stickstoff) kondensiert. Die Produktanalyse erfolgte gaschromatographisch und — nach Fraktionierung am präparativen Gaschromatographen — spektroskopisch sowie durch Vergleich mit den authentischen Proben. Obwohl sich erstaunlicherweise selbst bei 900°C noch Edukt im Pyrolysegemisch nachweisen ließ, können zwei deutlich voneinander abgegrenzte Reaktionsbereiche unterschieden werden: Bei 600°C besteht das Pyrolysat nur aus **3** und weiteren vier Hauptprodukten; mit einer Ausbeute von ca. 80% ist die Materialbilanz gut. Bei 850°C steigt die Zahl der Pyrolyseprodukte drastisch (auf mindestens 20) an, es kommt zu Rußbildung im Pyrolyserohr und die Ausbeute sinkt unter 70%. Im einzelnen werden in den beiden Temperaturbereichen die in Schema 1 aufgeführten Produkte gebildet.

Bei 600°C besteht das Pyrolysat laut GC-Analyse zu 35% aus Edukt, sowie den vier acyclischen C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>-Isomeren 1,2,4-Pentatrien (**9**, Vinylallen), *cis*- (**10**) und *trans*-3-Penten-1-in (**11**) und 1-Penten-4-in (**12**).

Schema 1. Die Gasphasenpyrolyse von Cyclopropylacetylen (**3**) bei a) 600 und b) 850°C



Die drei acetylenischen Produkte entstehen aus dem im Primärschritt (Homolyse des Cyclopropanrings) gebildeten Diradikal **6**, das sich durch 1,2-Wasserstoffverschiebung auf zwei Wegen zu stabilisieren vermag. Anders als bei **1** kommt es bei **3** nicht zur Fünfringbildung, da diese zu dem thermodynamisch extrem ungünstigen 1,2-Cyclopentadien<sup>14</sup> (**8**) führen würde. Die Ringerweiterungsreaktion weist im Falle des Vinylcyclopropan deutlich günstigere Aktivierungsparameter auf ( $\lg A = 13.5$ ,  $E_a = 49.6$  kcal/mol) als die auch bei diesem System beobachteten Wasserstoffwanderungen ( $\lg A$  zwischen 13 und 14.4,  $E_a$  zwischen 53.6 und 57.3 kcal/mol)<sup>15</sup>. Es ist also nicht überraschend, daß **3** thermisch stärker belastbar ist als **1**, das bereits bei 340°C beginnt, zu **2** zu isomerisieren. Das Allen **9** ist kein Primärprodukt der Pyrolyse, sondern entsteht durch (symmetrieerlaubte) 1,5-Wasserstoffwanderung aus **10** in einer reversiblen Reaktion<sup>1,16</sup>.

Bei 850°C ist im Pyrolysat keines der vier offenkettigen Produkte **9**–**12** mehr nachweisbar. Statt dessen werden neben dem einzigen C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoff 1,3-Cyclopentadien (**13**) ausschließlich aromatische Produkte isoliert: Benzol (**14**), Toluol (**15**), Inden (**16**), Naphthalin (**17**) und Acenaphthylen (**18**). Diese sechs Verbindungen machen rund 75% des Pyrolyсата aus.

Ein lediglich auf einer Produktanalyse und Literaturanalogien beruhender Bildungsmechanismus ist immer spekulativ; dennoch halten wir eine Diskussion der Reaktionswege zu den drei Hauptgruppen (Schema 2) für vertretbar.

Es ist anzunehmen, daß die Niedrigtemperaturprodukte **10** und **11** bzw. **9** Vorstufen der bei 850°C gebildeten Kohlenwasserstoffe sind. Tatsächlich lieferte ein Kontrollexperiment, in dem ein Gemisch der authentischen Alkene **10** und **11** bei 850°C thermolytisch wurde, ein Pyrolysat, das sich in der Zusammensetzung nur

geringfügig von dem aus **3** erhaltenen unterschied. Insbesondere zählen **13** (16%) und **17** (27%) wieder zu den Hauptprodukten.

Die Bildung von 1,3-Cyclopentadien (**13**) könnte durch eine 1,2-Wasserstoffwanderung von **10/11** eingeleitet werden. Daß terminale Alkine bei hohen Temperaturen zu Vinylidencarbenen isomerisieren, hier **19**, ist inzwischen wohlbekannt<sup>17,18</sup>. Im zweiten Schritt könnte dann **19** unter 1,5-Einschiebung zu **13** reagieren. Für Naphthalin (**17**) und Inden (**16**) bietet sich **9** als Vorstufe an. Bereits früher wurde gezeigt<sup>19</sup>, daß Vinylallen bei längerem Erhitzen auf 170°C im statischen System u. a. die Dimeren **20** und **22** liefert, letzteres vermutlich über das Diradikal **21**. Da Dihydroaromaten beim Erhitzen Wasserstoff verlieren<sup>20</sup>, ist anzunehmen, daß auch **20** zu Naphthalin (**17**) aromatisieren kann. Das Diradikal **21** könnte hingegen aus der Konformation **23** zu **24** cyclisieren und damit eine Schrittfolge auslösen, die über **25** und **26** zu **27** führt. 1,2-Wasserstoffverschiebungen in 1,3-Cyclopentandiolen sind in großer Zahl bekannt<sup>21</sup> und als Modellreaktion für die **26** → **27**-Umlagerung könnte die von Plieninger und Maier-Borst beschriebene Aromatisierung von 3-Methylen-1,4-cyclohexadien zu Toluol angeführt werden<sup>22</sup>. Aus **27** müßte dann zum Schluß noch Wasserstoff und eine Methylgruppe pyrolytisch abgespalten werden, um zum dritten Hauptprodukt, Inden (**16**), zu gelangen. Auch für thermische Dimethylierungen gibt es in der Literatur Präzedenzfälle<sup>7,23</sup>.

Daß die Hochtemperaturpyrolyse ( $T > 700^\circ\text{C}$ ) nahezu beliebiger acyclischer Kohlenwasserstoffe Aromaten liefert, ist immer wieder beobachtet und berichtet worden<sup>7,24</sup>. Die mechanistischen Details dieser vermutlich sehr komplizierten Prozesse liegen jedoch noch weitgehend im Dunkeln. Auch in Anbetracht der steigenden Bedeutung, die den pyrolytischen Verfahren bei der Beseitigung organischer Abfallstoffe zukommt<sup>25</sup>, erscheint es sinnvoll, diese Zusammenhänge genauer zu untersuchen.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung unserer Arbeiten und dem *Lande Niedersachsen* für die Gewährung eines Graduiertenstipendiums. Herr Dr. L. Witte (Gesellschaft für biotechnologische Forschung, Braunschweig-Stöckheim) war bei der Identifizierung der Pyrolyseprodukte mittels GC/MS-Kopplung behilflich.

## Experimenteller Teil

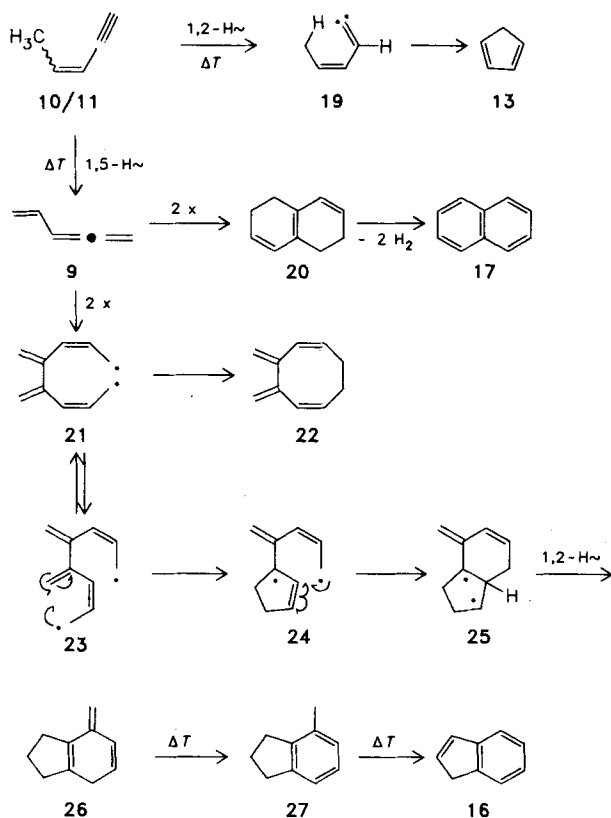
NMR (CDCl<sub>3</sub>, int. TMS): Varian T-60, Bruker AM 300. — IR (CCl<sub>4</sub> oder gasförmig): Perkin-Elmer 1420. — MS: MAT CH-7 und MAT 8430. — GC/MS: 15-m-Quarzkapillarsäule (SE 30)/MS 30. — GC, analytisch: Dani, Modell 3800 (15-m-Quarzkapillarsäule, SPB-1); präparativ: Varian 920 und Intersmat IGC 131 M.

Das nach Lit.<sup>11</sup>) hergestellte Cyclopropylacetylen (**3**) war laut GC-Analyse (25% OPN auf Chromosorb W, 40°C, 4m) analysenrein (> 99%).

*Pyrolyse von 3*: Bei 600°C wurde eine Probe von 0.5 g (7.3 mmol) **3** bei 20 Torr durch einen Rohrofen ( $l = 60$  cm) gezogen und das Pyrolysat in mit fl. N<sub>2</sub> gekühlten Fallen ausgefroren: 0.4 g (80%) einer schwach gelben Flüssigkeit. Diese wurde in CDCl<sub>3</sub> aufgenommen und gaschromatographisch (25% OPN auf Chromosorb W/AW, 30°C, 2m) fraktioniert. Außer dem Edukt wurden vier Fraktionen erhalten (Produktanteile: siehe allgemeiner Teil), die durch Spektrenvergleich als 1,2,4-Pentatrien<sup>26</sup> (**9**), *cis*-<sup>27</sup>) (**10**) und *trans*-3-Penten-1-in<sup>27</sup>) (**11**) sowie 1-Penten-4-in<sup>26</sup>) (**12**) charakterisiert wurden.

Bei 850°C wurde nach dem obigen Verfahren aus einer Probe von 0.7 g (11 mmol) **3** 0.5 g (70%) eines gelben Öls erhalten, das über eine 4-m-Apiezonsäule (20% auf Chromosorb W/AW) in mindestens 20 Fraktionen zerlegt wurde (Temperaturprogramm

Schema 2. Bildung der Hochtemperaturprodukte **13**, **16** und **17** aus Cyclopropylacetylen (**3**)



65–250°C). Die Identifizierung der Hauptprodukte (75% Produktanteil) erfolgte durch GC/MS-Kopplung (Zuordnung nach dem Acht-Peak-Index<sup>28)</sup> sowie den Vergleich der IR- und NMR-Daten mit denjenigen der authentischen Verbindungen: 1,3-Cyclopentadien (**13**), Benzol (**14**), Toluol (**15**), 1H-Inden (**16**), Naphthalin (**17**) und Acenaphthylen (**18**); Produktanteile: siehe allgemeiner Teil.

Die Pyrolyse einer nach Lit.<sup>29)</sup> hergestellten Mischung aus *cis*-(**10**) und *trans*-3-Penten-1-in (**11**) bei 850°C liefert ein Pyrolysat (Ausbeute 70%), das sich in der Zusammensetzung (GC/MS) nur unwesentlich von dem aus **3** bei 850°C erhaltenen unterschied.

#### CAS-Registry-Nummern

**3**: 6746-94-7 / **9**: 10563-01-6 / **10**: 17669-38-4 / **11**: 2004-69-5 / **12**: 871-28-3 / **13**: 542-92-7 / **14**: 71-43-2 / **15**: 108-88-3 / **16**: 95-13-6 / **17**: 91-20-3 / **18**: 208-96-8

- <sup>1)</sup> Teil XVII: H. Hopf, R. Walsh, G. Wachholz, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1986** 1103; Teil XVI: H. Hopf, R. Kirsch, *Angew. Chem.* **97** (1985) 796; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 783.  
<sup>2)</sup> N. P. Neureiter, *J. Org. Chem.* **24** (1959) 2044.  
<sup>3)</sup> C. G. Overberger, A. E. Borchert, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 1007.  
<sup>4)</sup> Zusammenfassung der Literatur bei J. J. Gajewski, *Hydrocarbon Thermal Isomerizations*, S. 81 ff., Academic Press, New York 1981.  
<sup>5)</sup> Eine Übersicht über diese Anellierungsmethode für fünfgliedrige Ringe findet man bei M. Karpf, *Angew. Chem.* **98** (1986) 413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 414.  
<sup>6)</sup> H. Hopf, *Angew. Chem.* **96** (1984) 947; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 948.  
<sup>7)</sup> H. Hopf, D. Gottschild, W. Lenk, *Isr. J. Chem.* **26** (1985) 79.  
<sup>8)</sup> V. Dalacker, H. Hopf, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 15.  
<sup>9)</sup> M. Karpf, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **60** (1977) 3045.

- <sup>10)</sup> Eine orientierte Untersuchung über die Pyrolyse von **3** bei 360°C im statischen System wurde von R. Schneider durchgeführt; *Dissertation*, Univ. Karlsruhe 1977.  
<sup>11)</sup> G. Schrupf, A. W. Klein, *Spectrochimica Acta, Part A*, **41** (1985) 1251. Wir danken Herrn Prof. Schrupf (Univ. Göttingen) für die Überlassung einer Arbeitsvorschrift zur Herstellung von **3**.  
<sup>12)</sup> E. Hudson, N. L. Bauld, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 1158.  
<sup>13)</sup> M. Hanack, W. Schoberth, *Synthesis* **1972**, 703, und dort zitierte Literatur.  
<sup>14)</sup> P. W. Dillon, G. R. Underwood, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 779.  
<sup>15)</sup> M. C. Flowers, H. M. Frey, *J. Chem. Soc.* **1960**, 3547.  
<sup>16)</sup> R. Schneider, H. Hopf, unveröffentlichte Ergebnisse; vgl. H. Hopf, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **23** (1975) 235.  
<sup>17)</sup> R. F. C. Brown, F. W. Eastwood, G. P. Jackmann, *Austr. J. Chem.* **31** (1978) 579.  
<sup>18)</sup> R. F. C. Brown, *Pyrolytic Methods in Organic Chemistry*, S. 124 ff. Academic Press, New York 1980.  
<sup>19)</sup> H. Hopf, R. Schneider, H. Siegel, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1812.  
<sup>20)</sup> S. W. Benson, R. Shaw, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1961) 5351; vgl. R. J. Ellis, H. M. Frey, *J. Chem. Soc. A* **1966** 553.  
<sup>21)</sup> W. D. Huntsman in *The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds*, (S. Patai, Ed.), S. 603 ff., J. Wiley & Sons, Chichester, 1980.  
<sup>22)</sup> H. Plieninger, W. Maier-Borst, *Chem. Ber.* **98** (1964) 2504.  
<sup>23)</sup> <sup>23a)</sup> L. A. Errede, F. DeMaria, *J. Phys. Chem.* **66** (1964) 2664. — <sup>23b)</sup> J. G. Burr, J. D. Strong, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 5065. — <sup>23c)</sup> M. Szwarc, *J. Chem. Phys.* **16** (1948) 128. — <sup>23d)</sup> M. Szwarc, *Nature (London)* **160** (1947) 403.  
<sup>24)</sup> G. Zimmermann, und B. Ondruschka, unveröffentlichte Ergebnisse; Privatmitteilung von Prof. Zimmermann (Univ. Leipzig).  
<sup>25)</sup> E. Thomanetz, *Müll und Abfall* **15** (1983) 102.  
<sup>26)</sup> J. Grimaldi, M. Bertrand, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1971**, 947.  
<sup>27)</sup> G. Eglinton, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1950**, 3650 vgl. L. Eisenhuth, H. Siegel, H. Hopf, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3772.  
<sup>28)</sup> Eight Peak Index of Mass Spectra, Mass Spectrometry Data Centre, Aldermaston, Reading, RG7 4PR, UK.  
<sup>29)</sup> L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, S. 124, Elsevier, Amsterdam 1971.

[52/87]