

## Zur Gasphasenpyrolyse von 6-alkylierten Pentafulvenen

Gerhard Zimmermann<sup>\*\*a</sup>, Matthias Remmler<sup>1)a</sup>, Bernd Ondruschka<sup>a</sup>, Frank-Dieter Kopinke<sup>a</sup> und Bernhard Olk<sup>b</sup>

Akademie der Wissenschaften der DDR

Zentralinstitut für Organische Chemie, Bereich Organische Grundstoffe<sup>a</sup> und

Zentralinstitut für Isotopen- und Strahlenforschung<sup>b</sup>,

Permoserstraße 15, Leipzig, DDR-7050

Eingegangen am 12. April 1988

Aus den 6-Alkylfulvenen 1–3 entstehen bei der Gasphasenpyrolyse mit hoher Selektivität die isomeren Alkylaromaten sowie Einkernaromaten mit jeweils geringeren C-Zahlen. Bei Temperaturen bis 500°C werden aus 2 nahezu ausschließlich die beiden Isopropenylcyclopentadiene 4 und 5 gebildet, Temperaturen < 500°C begünstigen die Isomerisierung zu den isomeren Xylenen (vermutlich über die tautomeren Dimethylbenzvalene); ihr Verhältnis wurde bei 575°C zu *o:m:p* = 1:3.7:1 ermittelt. Toluol ist das vorherrschende aromatische Nebenprodukt aus 2. Seine Bildung erfolgt über einen Radikalprozeß vorzugsweise aus den mit 2 im Isomerisierungsverbund stehenden 4 und 5. Als Intermediate werden Cyclopentadienylvinyl- und Vinylcyclopentadienyl-Radikale angenommen.

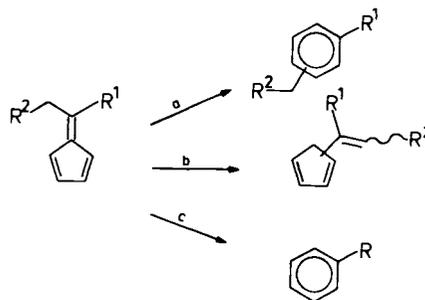
Die Bildung von Aromaten aus nichtaromatischen Kohlenwasserstoffen spielt eine wichtige Rolle im komplexen Reaktionsgeschehen der Kohlenwasserstoffpyrolyse. Auf diesem Wege entstehende Aromaten decken heute einen erheblichen Anteil des derzeitigen Bedarfs<sup>2)</sup>. Ihre Bildung wird anhand zahlreicher Hypothesen<sup>3)</sup> erklärt, nach denen die Aromaten letztendlich aus nichtaromatischen 6-Ringspezies entstehen sollen. Wir konnten nun zeigen<sup>4)</sup>, daß unter den Bedingungen der Kohlenwasserstoffpyrolyse selbst im Falle der Methyl-1,3-cyclohexadiene die vorhandene 6-Ringstruktur vor dem Erreichen des aromatischen 6- $\pi$ -Systems in einem signifikanten Umfang aufgelöst wird. Dabei entstehende mehrfach ungesättigte acyclische Intermediate (vgl. Lit.<sup>5)</sup>) recyclieren offenbar vorzugsweise zu 5-Ringspezies (Prinzip der Exocyclisierung, vgl. Lit.<sup>6)</sup>), aus denen die Bildung von Kohlenwasserstoffen mit Pentafulvenstruktur nahelegt (vgl. Lit.<sup>4,7)</sup>). Die mit den Einkernaromaten isomeren Pentafulvene kommen somit als eigentliche Vorläufer für die thermische Bildung von Aromaten bei der Kohlenwasserstoffpyrolyse in Betracht.

Fulven (Pentafulven) isomerisiert bei hohen Temperaturen in der Gasphase zu Benzol<sup>8,9)</sup>; das als Zwischenprodukt bei der Gasphasenpyrolyse von 7-(Dideuteriomethylen)bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien entstehende 6,6-Dideuteriofulven liefert  $[D_2]$ Benzol<sup>10)</sup>. Nach einem mechanistischen Analogieschluß sollte man erwarten, daß 6-Alkylfulvene bei der Gasphasenpyrolyse zu den entsprechenden Alkylaromaten isomerisieren (Reaktionsweg a). In orientierenden Versuchen stellte sich heraus, daß weitere Reaktionswege existieren: die thermische Isomerisierung zu Alkenylcyclo-

### On the Gas-Phase Pyrolysis of 6-Alkylated Pentafulvenes

Gas-phase pyrolysis of the 6-alkylfulvenes 1–3 results in an isomerization process providing the corresponding alkyl aromatics. In addition, monocyclic aromatics with C numbers smaller than those of the starting fulvenes are formed. At temperatures < 500°C 2 reacts almost exclusively to the isopropenylcyclopentadienes 4 and 5. At higher temperatures the isomerization to the isomeric xylenes is favored (probably on a route including the tautomeric dimethylbenzvalenes). At 575°C the resulting yield ratio of *o:m:p* was determined to be 1:3.7:1. Toluene is the dominant aromatic side product from 2. It is formed predominantly from 4 and 5 (which are closely connected with 2 by isomerization steps) by a radical process. Cyclopentadienylvinyl and vinylcyclopentadienyl radicals are supposed to be essential radical intermediates.

pentadienen (b) und ein radikalischer Abbau zu Einkernaromaten mit geringeren C-Zahlen als die der umgesetzten 6-Alkylfulvene (c)<sup>11)</sup>.

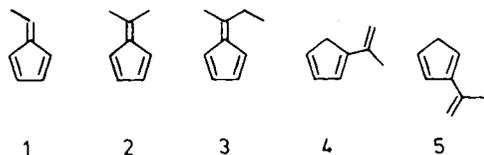


### Gasphasenpyrolysen der 6-Alkylfulvene 1–3 sowie eines Gemisches aus 4 und 5

Zur thermischen Umlagerung von Fulven ( $C_6H_6$ ) in Benzol gibt es neben qualitativen Aussagen<sup>8,9,10)</sup> nur eine Arbeit, in der diese Reaktion kinetisch untersucht wurde<sup>12)</sup>. Dabei wurden jedoch experimentelle Bedingungen gewählt [Very Low Pressure Pyrolysis (VLPP)<sup>13)</sup>], die einen weitestgehend unimolekularen Reaktionsverlauf gewährleisten. Pyrolysen mit 6-Alkylfulvenen unter Normaldruck können auch radikalische Reaktionsverläufe einschließen.

Um das thermische Reaktionsgeschehen von 6-Alkylfulvenen aufzuhellen, haben wir im Zusammenhang mit Untersuchungen zur thermischen Aromatenbildung aus cyclischen nichtaromatischen Kohlenwasserstoffen<sup>4,5,14)</sup> die Fulvene 1–3 in einem aus Quarzglas bestehenden Labor-

Rohrreaktor im Temperaturbereich zwischen 350 und 700°C bei einer Verweilzeit von 0.3 s in Gegenwart von Stickstoff als Verdünnungsmittel umgesetzt.

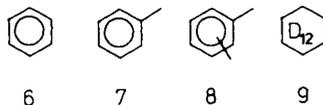


Tab. 1. Ausgewählte Pyrolyseprodukte aus 1–5 bei 700°C (Strömungsapparatur; Angaben in %)

Reaktionsprodukte	Eingesetzter Kohlenwasserstoff			
	1	2	3	4 + 5
Σ Gase	23	11	31	21
davon: Methan	13	7	13	6
C <sub>5</sub> : Cyclopentadien	5	5	3	14
C <sub>6</sub> : 6	28	2	3	2
C <sub>7</sub> : 7	24	19	14	23
1	6.5	<0.5	<0.5	—
C <sub>8</sub> : <i>o</i> -Xylol	<0.5	5.5	3	2
<i>m</i> -Xylol	1	16	10	6
<i>p</i> -Xylol	<0.5	6	3.5	3
2	—	12	1	10
4	—	8	0.5	6.5
5	—	5	<0.5	3.5
C <sub>9</sub> : C <sub>9</sub> H <sub>10–12</sub>	1.5	2	15	2
3	—	—	3	—

Die bei 700°C erhaltenen Hauptprodukte sind in Tab. 1 zusammengestellt; sie wurden gaschromatographisch bestimmt. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich der Retentionsdaten mit denen authentischer Verbindungen, anteilig auch durch GC-MS-Kopplung (s. Exp. Teil).

Ein Vergleich der bei 700°C aus 1–3 sowie aus einem Gemisch von 4 und 5 gebildeten Produkte läßt erkennen, daß Hauptreaktionsprodukte aus 1 Benzol (6) und Toluol (7), aus 2 die isomeren Xylole (8), 7 sowie 4 und 5 und aus 3 die isomeren Methylethyl- (C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>) und Methylvinylbenzole (C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>), 8 und 7, sind.



Hauptprodukte aus dem 4/5-Gemisch sind 7, 8 und Cyclopentadien. Als Nebenprodukte, die für die mechanistische Interpretation des Reaktionsverlaufes bedeutsam sind, wurden Fulven (im Spurenbereich <0.2% aus 1 gebildet) sowie in Anteilen ≤0.5% 1 aus 2 und 1 und 2 aus 3 nachgewiesen. 1–3 werden offenbar nach einem analogen Grundmuster umgesetzt.

Im folgenden wird versucht, das Reaktionsgeschehen am Beispiel der thermischen Umsetzung von 2 verständlich zu machen.

Die Gasphasenpyrolyse von 2 führt bei Reaktionstemperaturen unter 500°C vorwiegend zu den mit 2 isomeren 4 und 5. Bei 500°C liegt der Anteil von gebildetem 4 und 5

noch über 80%, und es setzt die Bildung von Aromaten (7, 8) und Spaltgasen (H<sub>2</sub>, Kohlenwasserstoffe ≤C<sub>4</sub>) ein. Der Aromatisierung sind offenbar Isomerisierungsreaktionen (2 ⇌ 4 + 5) vorgelagert. Die Kapillargaschromatogramme entsprechender Pyrolyseflüssigkeiten weisen neben 2 nur zwei Peaks mit sehr ähnlichen Retentionszeiten auf. Die Strukturen der diesen Peaks zugrundeliegenden Verbindungen wurden durch <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Untersuchungen der angereicherten Proben als 1- (4) und 2-Isopropenyl-1,3-cyclopentadien (5) gesichert. Hinweise auf andere Isomere (5-Isopropenyl-1,3-cyclopentadien und Methylvinylcyclopentadiene) waren weder den Kapillargaschromatogrammen noch den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zu entnehmen. Tab. 2 informiert über die Abhängigkeit der aus 2 gebildeten Produkte von der Reaktionstemperatur.

Tab. 2. Temperaturabhängigkeit der Pyrolyseproduktbildung aus 2 (Strömungsapparatur; Angaben in %)

Reaktionsprodukte	Temperatur (°C)				
	575	600	625	650	675
Gase	—	—	1	3	4, 5
C <sub>5</sub> : Cyclopentadien	—	—	1.5	4	5
C <sub>6</sub> : 6	—	—	<0.5	0.5	1
C <sub>7</sub> : 7	—	—	1.5	5	8
1	—	—	<0.5	0.5	0.5
C <sub>8</sub> : <i>o</i> -Xylol	<0.5	1	2	3	3.5
<i>m</i> -Xylol	1.5	2.9	6.5	9.5	12.5
<i>p</i> -Xylol	<0.5	<1	2	3.5	4
2	95	90	75	51	35
4	2	3.5	6	11	14
5	1	2	4	6	7

### Untersuchungen mit [7,8-<sup>14</sup>C]-6,6-Dimethylfulven (2a) und [7,8-<sup>14</sup>C]Isopropenylcyclopentadienen (4a, 5a)

Zum besseren Verständnis der Isomerisierung und Aromatisierung von 2 und 4/5 wurden 2a sowie ein Gemisch aus 4a und 5a hergestellt und deren thermisches Verhalten in einem Mikroreaktor aus Quarzglas untersucht, der mit einem Radiogaschromatographen on-line gekoppelt war und im Impulsregime betrieben wurde<sup>15)</sup>.

Abb. 1 und 2 informieren beispielhaft über die dabei aus 2a erhaltenen Abhängigkeiten der Konzentrations- und Aktivitätsverteilungen. Abb. 3 gibt über die Bildung von <sup>14</sup>C-markierten 8 und 7 aus 2a und 4a/5a Auskunft.

Quantitative Unterschiede zwischen den in der Strömungsapparatur (Tab. 2) und den im Impulsregime erhaltenen Daten (Abb. 1, 2, 3) sind offenkundig; wir führen sie im wesentlichen auf die beiden Versuchstechniken zugrundeliegenden unterschiedlichen Kohlenwasserstoffpartialdrücke zurück.

Die relativen molaren Aktivitäten der aus 2a sowie aus 4a/5a gebildeten Hauptprodukte sind im Bereich zwischen 500 und 700°C (0.3 s) praktisch unabhängig von der Reaktionstemperatur, Tab. 3. Die mittels thermischer Entmethy-

lierung durchgeführte Positionsanalyse<sup>15)</sup> macht deutlich, daß die gebildeten Aromaten zu über 95% in den Methylgruppen markiert sind.

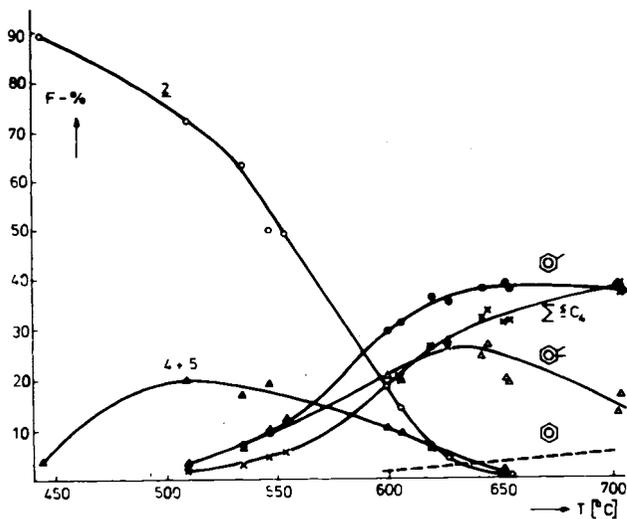


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Produktverteilung bei der Pyrolyse von [7,8-<sup>14</sup>C]-6,6-Dimethylfulven (2a) in Gegenwart von Wasserstoff ( $P = 0.32$  MPa).

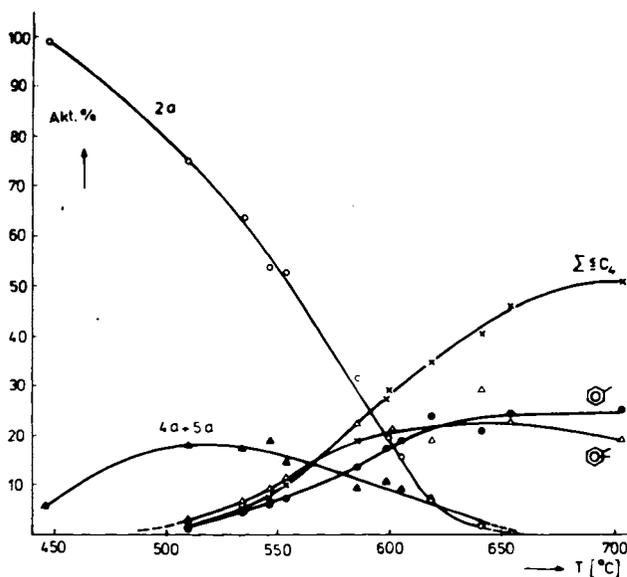


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsverteilung bei der Pyrolyse von [7,8-<sup>14</sup>C]-6,6-Dimethylfulven (2a) in Gegenwart von Wasserstoff ( $P = 0.32$  MPa).

Tab. 3. Aktivitätsverteilung bei der Pyrolyse von 2a bzw. 4a/5a

rel. molare Aktivität $\beta = 1.00^a)$	2a	4a + 5a	8 <sup>b)</sup>	7 <sup>b)</sup>	6
2a	—	1.00	1.02	0.51	0
4a + 5a	0.95	—	1.05	0.49	0

<sup>a)</sup>  $\beta_{\text{relativ},i}$  = molare Aktivität von *i*/molare Aktivität von 2a bzw. 4a/5a. — <sup>b)</sup> [Methyl-<sup>14</sup>C]-markiert.

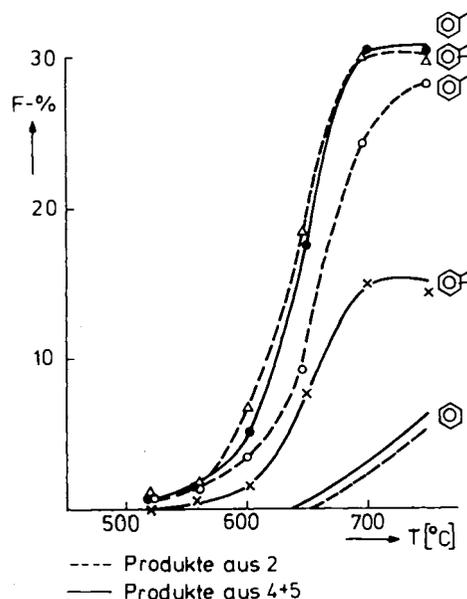


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Aromatenbildung bei der Pyrolyse von Isopropenylcyclopentadienen (4 + 5) bzw. 6,6-Dimethylfulven (2) in Gegenwart von Helium ( $P = 0.17$  MPa).

### Gasphasenpyrolyse von 2 im Gemisch mit [D<sub>12</sub>]Cyclohexan (9)

Die Temperaturabhängigkeit der Bildungsselektivitäten für die Spaltgase  $\leq C_4$  sowie 6–8 aus 2 zeigt, daß mit steigender Temperatur der radikalische Anteil am Reaktionsgeschehen zunimmt, Tab. 4.

Tab. 4. Temperaturabhängigkeit ausgewählter Reaktionsprodukte aus 2 (relative Ausbeuten; vgl. Tab. 2)

Temperatur in °C	Spaltgase $\leq C_4$	6	7	8
600	—	—	—	100
650	17	2	19	62
700	21	3	31	45

Bei der Gasphasenpyrolyse eines äquimolaren Gemisches aus 2 und 9 (sowie bei der Pyrolyse von 2 mit Deuterium als Verdünnungsgas) haben wir bei 675°C im wesentlichen die gleichen wie in Tab. 2 aufgeführten flüssigen Reaktionsprodukte erhalten. Die Toluolfraction besteht zu 65% aus [D<sub>0</sub>]-7, zu 34% aus [D<sub>1</sub>]-7 und zu etwa 1% aus [D<sub>2</sub>]-7, die Xylolfraction zu 91% aus [D<sub>0</sub>]-8, zu 8.5% aus [D<sub>1</sub>]-8 und zu etwa 0.5% aus [D<sub>2</sub>]-8. Wir interpretieren den geringen Gehalt an deuteriertem 8 und dideuteriertem 7 als Folge von sekundären, radikalisch verlaufenden H-D-Austauschreaktionen in der Benzylposition. Wird der D-Gehalt in 7 um den Anteil dieser Reaktion korrigiert, ergibt sich für 7 ein Deuterierungsgrad von etwa 30%. Für die übrigen Produkte wurden folgende D-Gehalte ermittelt: Isopropenylcyclopentadien-Fraction = D<sub>0</sub>, 1 = 70% D<sub>0</sub> und 30% D<sub>1</sub>, 6 = 70% D<sub>0</sub> und 30%  $\geq D_1$ .

Die Auswertung der  $^1\text{H}$ - und  $^2\text{H}$ -NMR-Spektren der präparativ gaschromatographisch isolierten Toluolfraction ergab eine Verteilung des D-Gehaltes von etwa 35% in der Methylgruppe und etwa 65% im Ring, wobei sowohl das  $^2\text{H}$ - als auch das  $^1\text{H}$ -gekoppelte  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum auf eine Gleichverteilung des Deuteriums im Ring (*o*-, *m*-, *p*-Position) schließen lassen.

## Diskussion

Die mechanistische Interpretation der experimentellen Befunde aus der Gasphasenpyrolyse der 6-Alkylfulvene ist schwierig. Offensichtlich handelt es sich um eine komplexe Reaktion, als deren besonderes Merkmal der Ablauf molekularer Umlagerungen und einfacher Radikalreaktionen anzusehen ist, die von Radikalkettenprozessen überlagert werden. Die Deutung der Ergebnisse ist auf einfache Weise nicht möglich; sie erfordert die Einbeziehung von Reaktionsschritten, die zwar im einschlägigen Schrifttum akzeptiert werden, aber auf Grund ausstehender experimenteller Nachweise der formulierten reaktiven Intermediate nicht als gesichert betrachtet werden können.

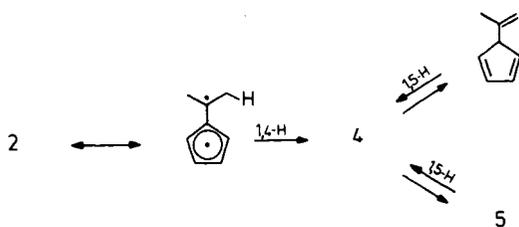
Für die Bildung der nachgewiesenen flüssigen Reaktionsprodukte sind im wesentlichen folgende Reaktionsabläufe zu unterscheiden und zu diskutieren:

- die Isomerisierung der 6-Alkylfulvene zu Kohlenwasserstoffen des Vinylcyclopentadien-Typs (Reaktionsweg b),
- die Isomerisierung zu den entsprechenden Alkylaromaten (Reaktionsweg a),
- die Bildung von Einkernaromaten mit C-Zahlen, die kleiner als diejenigen der eingesetzten Fulvene sind (Reaktionsweg c) sowie
- radikalische und molekulare Aufbauprozesse zu Kohlenwasserstoffen mit C-Zahlen größer als diejenigen der eingesetzten Fulvene.

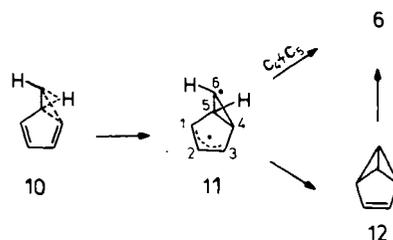
Diese Reaktionsabläufe werden in dieser Reihenfolge nachstehend diskutiert.

Vinyltyp-Cyclopentadiene<sup>16)</sup> sind Tautomere der entsprechenden Fulvene. Über die Herstellung von Vinylcyclopentadienen durch Deprotonierung der entsprechenden Fulvene mittels Basen bei tiefen Temperaturen und anschließende Zersetzung der Reaktionsgemische mittels Säuren wurde schon wiederholt berichtet<sup>17)</sup>.

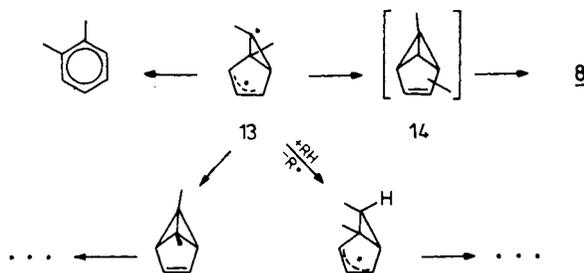
Zur thermischen Isomerisierung der 6-Alkylfulvene bei  $>350^\circ\text{C}$  liegen jedoch u. W. keine Angaben vor. Bei der von uns beobachteten Bildung von 4 und 5 aus 2 im Temperaturbereich  $>350^\circ\text{C}$  handelt es sich formal um eine 1,4-H-Verschiebung, die als konzertierte antarafaciale H-Verschiebung verboten<sup>18)</sup> und nur als radikalischer Prozeß erklärbar ist.



Bei hohen Temperaturen erscheint uns die Annahme eines solchen Reaktionsverlaufs gerechtfertigt. Danach sollte die Isomerisierung  $2 \rightarrow 4/5$  begünstigt sein und rasch verlaufen, doch sie verläuft wesentlich langsamer als die Isomerisierung  $4/5 \rightarrow 2$ . Die ermittelten Produktverhältnisse  $2:(4 + 5)$  betragen bei  $400^\circ\text{C}$  und 0.3 s Verweilzeit für die Isomerisierung  $2 \rightarrow 4/5$  9:1 und für  $4/5 \rightarrow 2$  2:3, bei  $500^\circ\text{C}$  2:1 bzw. 0.9:1. Kinetische und mechanistische Argumente zur Erklärung dieser Ergebnisse stehen zur Zeit noch aus.

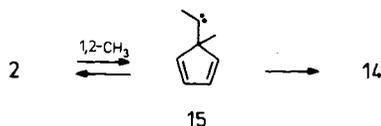


Nach Gaynor et al.<sup>12)</sup> soll die thermische Umlagerung des Fulvens in 6 konzertiert über den aktivierten Komplex 10 verlaufen, der über die Stufe des Präfulvens<sup>19)</sup> (11) durch C–C-Bruch direkt oder über die Stufe des Benzvalens (12) indirekt zu 6 reagieren kann<sup>20)</sup>. Analoge Betrachtungen für 2 würden zum Dimethylpräfulven 13 führen, aus dem durch C–C-Bruch bevorzugt *o*-Xylol entstehen oder bei einem Reaktionsverlauf über die tautomeren Dimethylbenzvalene eine Quasi-Gleichverteilung der isomeren Xylole resultieren sollte. Gefunden haben wir jedoch stets eine bevorzugte Bildung von *m*-Xylol. Das ermittelte Verhältnis der Xylole lag zwischen *o*:*m*:*p* = 1:3.7:1 (bei  $575^\circ\text{C}$ ) und 0.9:2.7:1 (bei  $700^\circ\text{C}$ ). Das Ergebnis spricht gegen die direkte Bildung der Xylole aus 13. Wahrscheinlicher ist ein Reaktionsverlauf über die im thermischen Verbund stehenden Dimethylbenzvalene, unter denen aus Gründen der thermodynamischen oder kinetischen Kontrolle die Bildung der zu *m*-Xylol führenden Tautomeren bevorzugt, die Bildung der zu *o*-Xylol führenden aber benachteiligt sein könnte.



Die praktisch ausschließliche Bildung von [Methyl- $^{14}\text{C}$ ]-markierten Xylole und der geringe D-Gehalt der Xylole, die bei der Co-Pyrolyse von 2 mit 9 entstanden sind, stützen die Annahme, daß die aus 2 gebildeten Xylole durch konzertierte Umlagerung, nicht jedoch über radikalische Zwischenstufen verlaufen, die zur H-Abstraktion befähigt sind. Zur Erklärung werden zwei Alternativen zur Diskussion gestellt:

- ein Verlauf über **13**, dessen intramolekulare Cyclisierung zu den Dimethylbenzvalenen (**14**) einer bimolekularen C–H-Abstraktion keine Chance läßt, und
- eine Reaktionssequenz, bei der durch 1,2-CH<sub>3</sub>-Wanderung aus **2** zunächst das Carben **15** entsteht, das unter intramolekularer 1,4-Addition<sup>21)</sup> zu **14** reagieren könnte.



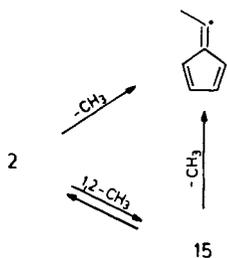
Zwischen beiden mechanistischen Alternativen ist eine Entscheidung zur Zeit nicht möglich.

Wenn die Bildung der Xylole aus **2** diskutiert wird, ist es auf Grund des Isomerenverbundes mit **4** und **5** erforderlich, auch die Bildung der Xylole aus den Vinyltyp-Cyclopentadienen zu untersuchen. Ein Vergleich der aus **2** einerseits und **4/5** andererseits im Impulsregime erhaltenen Ausbeuten an **8** und **7** (Abb. 3) läßt wesentliche Unterschiede in Bezug auf die Xylol-, aber keine hinsichtlich der Toluolbildung erkennen. Die bei 700°C gefundene, etwa doppelt so große Xylolbildung aus **2** legt den Verdacht nahe, daß **4/5** überwiegend oder gar ausschließlich über **2** zu den Xylole reagiert.

Für die Bewertung der zur Bildung von **7** aus **2** und **4/5** führenden denkbaren mechanistischen Alternativen sind die in Abb. 3 dargestellten Abhängigkeiten der Toluolausbeuten von der Reaktionstemperatur, der Deuteriumgehalt und die D-Verteilung des bei der Co-Pyrolyse von **2** mit **9** entstandenen **7** sowie der Nachweis von **1** (aus **2**) und von [D<sub>1</sub>]-**1** von Bedeutung.

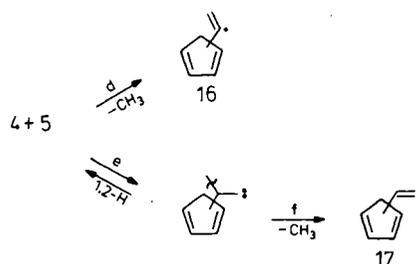
Obwohl aus Abb. 3 hervorgeht, daß die Toluolausbeuten aus **2** und **4/5** bei 700°C nahezu gleich sind, folgt aus der Abhängigkeit der relativen molaren Radioaktivität des bei der Pyrolyse von **4a/5a** im Gemisch mit unmarkiertem **2** gebildeten **7** bzw. **8** von der Reaktionstemperatur eindeutig, daß **7** nahezu ausschließlich aus **4/5**, **8** dagegen nahezu ausschließlich aus **2** gebildet wird.

Die D-Verteilung in dem bei der Co-Pyrolyse von **2** und **9** gebildeten [D<sub>1</sub>]-**7** schließt einen Reaktionsverlauf über das 6-Methylfulven-6-yl-Radikal nahezu aus.

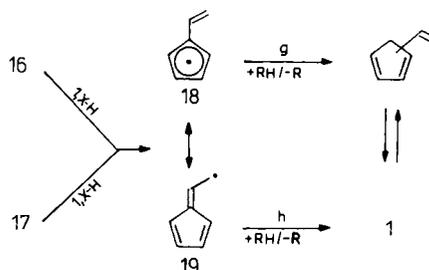


Dieses Radikal würde bei der bimolekularen C–D-Spaltung zu 6-Deuterio-6-methylfulven führen, bei dessen Umlagerung ausschließlich im Ring monodeutiertes Toluol entstehen sollte. Der Anteil des durch sekundären H-D-Austausch entstehenden [Methyl-D][D<sub>1</sub>]Toluol dürfte nach unseren experimentellen Erfahrungen nur wenige Prozent be-

tragen. Gefunden werden aber ca. 35%, also in etwa der statistische Erwartungswert von 37.5%.



Für die Toluolbildung aus den Isopropenylcyclopentadienen ziehen wir zwei Alternativen in Betracht: die zum 1-Cyclopentadienylvinyl-Radikal (**16**) führende homolytische Abspaltung der Methyl- aus der Isopropenylgruppe (Reaktionsweg d) und die zum 2-Cyclopentadienylvinyl-Radikal (**17**) führende Reaktionsfolge e, f. Energetische Abschätzungen und Analogiebetrachtungen an Hand folgender Daten (für d: A-Faktor  $\approx 10^{17} \text{ s}^{-1}$ ,  $E_A \approx 100 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; für e: A-Faktor  $\approx 10^{11} \text{ s}^{-1}$ ,  $E_A \approx 50 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ )<sup>22)</sup> lassen eine Bevorzugung der Reaktionskanäle e + f erkennen. Die Weiterreaktion von **16** und **17** ist auf der Grundlage gesicherter Analogien möglich. Durch radikalische 1,x-H-Verschiebungen entsteht zunächst das resonanzstabilisierte Vinylcyclopentadienyl-Radikal (**18**), das mit dem 6-Fulvenylmethyl-Radikal (**19**) im Mesomerieverbund steht.



Die Weiterreaktion von **18/19** durch bimolekulare C–H-Spaltung sollte zur Bildung der isomeren Vinylcyclopentadiene bzw. von **1** führen, die in Analogie zu **2** → **4/5** zu einer wechselseitigen Isomerisierung befähigt sind.

Aus der Gesamtheit der von uns durchgeführten Untersuchungen geht somit hervor, daß bei der Gasphasenpyrolyse von 6-Alkylfulvenen nicht nur konzertierte Umlagerungen zu den isomeren Alkyl- bzw. Dialkyaromaten, sondern auch Isomerisierungen zu den entsprechenden Vinyltyp-Cyclopentadienen stattfinden, wobei aus letzteren Aromaten mit geringeren C-Zahlen als die der umgesetzten Fulvene entstehen. Die vorliegenden Befunde ermöglichen nicht nur eine glaubhafte Interpretation des Reaktionsgeschehens und eine qualitative Vorhersage, sie unterstreichen auch die Bedeutung der Fulvene als unmittelbare Aromatenvorläufer bei der Gasphasenpyrolyse nichtaromatischer Kohlenwasserstoffe.

Die Autoren danken den Herren Dr. M. Bartoszek, Berlin, und Dr. U. Ziegler, Leipzig, für die gewährte Unterstützung bei der Lösung analytischer Fragen bzw. der rechnergestützten Auswertung von Produktanalysen.

## Experimenteller Teil

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ; int. HMDS): Bruker AM 250. — GC, analytisch: Varian 1740 (45-m-Glaskapillare, OV-1; 90-m-Glaskapillarsäule, Carbowax 20 M) und GCHF 18.3, Fa. Chromatron (6-m-Stahlsäule, Carbowax 20 M). — GC, präparativ: Eigenbaugerät auf Basis GCHF 18.3 (6-m-Stahlsäule, SE 30). — GC/MS: HP 5985, Fa. Hewlett Packard (20-m-Glaskapillare, OV-1). — Radio-GC: Eigenbaugerät, 10-ml-Durchflußproportionalzählrohr.

**Ausgangsverbindungen:** 6-Methylfulven [5-Ethyliden-1,3-cyclopentadien (1)], 6,6-Dimethylfulven [5-(1-Methylethyliden)-1,3-cyclopentadien (2)] und 6-Ethyl-6-methylfulven [5-(1-Methylpropyliden)-1,3-cyclopentadien (3)] wurden nach Lit.<sup>23)</sup> hergestellt; sie hatten laut GC-Analyse (45-m-Glaskapillare, OV-1) eine Reinheit von **1** > 96%, **2** und **3** > 98%. Die physikalischen Konstanten und <sup>1</sup>H-NMR-Daten stimmten mit den Literaturangaben<sup>24)</sup> überein. Die 1- und 2-Isopropenyl-1,3-cyclopentadiene (**4**, **5**), durch Basenkatalyse nach Lit.<sup>25)</sup> aus **2** erhalten, fielen als 2:1-Gemisch (12% **2** und geringe Lösungsmittelanteile enthaltend) an. Die Synthese von [7,8-<sup>14</sup>C]-6,6-Dimethylfulven (**2a**) sowie der <sup>14</sup>C-markierten Isopropenylcyclopentadiene (**4a**, **5a**) erfolgte in Analogie zu **2**, **4** und **5** (**2a**: etwa 1 g,  $\alpha \approx 10 \text{ MBq} \cdot \text{g}^{-1}$ ; Reinheit etwa 96 Akt.-%; (**4a** + **5a**): **2a** = 88:12, etwa 1 g,  $\alpha \approx 2 \text{ MBq} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

**Pyrolyse von 1–5 (Strömungsapparatur):** Die Versuche wurden in einem elektrisch beheizten Labor-Rohrreaktor aus Quarzglas ( $l = 50 \text{ cm}$ ,  $V_R = 10 \text{ ml}$ ) mit Vor- (220°C) und Nachheizzone (180°C) durchgeführt und die Reaktionstemperaturen mittels NiCrNi-Mantelthermoelementen gemessen ( $\Delta T = 2 \text{ K}$ ). Die Einbringung der Ausgangskohlenwasserstoffe (ca.  $20 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$ ) erfolgte mit einer Dosierpumpe (Typ Lineomat, Medizinische Geräte Karl-Marx-Stadt). Als Verdünnungsmittel diente Sauerstoff-freier Stickstoff (Molverhältnis Kohlenwasserstoff zu Stickstoff  $\approx 1:4$ ). Von den Pyrolysaten wurden vor Abscheidung der flüssigen Reaktionsprodukte jeweils Gesamtproben mittels Probenahmesäulen<sup>26)</sup> entnommen und gaschromatographisch analysiert (vgl. Lit.<sup>27)</sup>). Außerdem wurden die flüssigen Pyrolysate aus den Produktströmen bei 77 bzw. 196 K auskondensiert und nochmals analysiert (zur Bestimmung der Xyloisomeren, Glaskapillare, Carbowax 20 M).

**Pyrolyse von 2a und 4a/5a (Impulsapparatur):** Die Versuche mit den <sup>14</sup>C-markierten Verbindungen wurden im Impulsregime in einem Mikroreaktor aus Quarzglas ( $d_i = 2 \text{ mm}$ ;  $V_R = 0.2 \text{ ml}$ ) durchgeführt, der sich in einem Metallmantel befand und on-line mit einem Radiogaschromatographen gekoppelt war (vgl. Lit.<sup>15)</sup>). Die GC-Analyse der Produkte erfolgte an einer 6-m-Stahlsäule (15% Carbowax 20 M).

**Pyrolyse von Gemischen aus 2 und 9:** Es wurden äquimolare Gemische von **2** mit **9** eingesetzt und die Versuche wie für **1–5** beschrieben bei 675°C durchgeführt. Der D-Gehalt der Hauptkomponenten im Flüssigprodukt (ca. 85%) wurde durch GC/MS-Kopplung ermittelt (Aufnahme von Differenzspektren). Zur quantitativen Bestimmung des D-Gehaltes in **7**, das bei der Pyrolyse von **2** im Gemisch mit **9** entstanden war, wurde **7** präparativ-gaschromatographisch aus dem flüssigen Pyrolysat abgetrennt (72 mg aus 9.5 g), in  $\text{CCl}_4$  aufgenommen und der D-Gehalt von **7** im Ring und in der Methylgruppe <sup>1</sup>H- und <sup>2</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmt. Die

Auswertung erfolgte über das als internen Standard verwendete  $\text{CD}_3\text{OH}$ . Zur Positionsbestimmung des Deuteriums im Ring von **7** wurde von der gleichen Probe ein <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (<sup>1</sup>H-gekoppelt) aufgenommen. Für keines der zum aromatischen Ring gehörenden C-Atome ist eine signifikante C-D-Kopplung feststellbar (1:1:1-Triplett). Die Ergebnisse sind nur mit einer Quasi-Gleichverteilung des Deuteriums in *o*-, *m*- und *p*-Position zur Methylgruppe vereinbar.

## CAS-Registry-Nummern

1: 3839-50-7 / 2: 2175-91-9 / 3: 3141-02-4 / 4: 26385-00-2 / 5: 26385-01-3

- <sup>1)</sup> Teil der geplanten *Dissertation*, M. Remmler, Akad. d. Wiss., Leipzig/Berlin 1988.
- <sup>2)</sup> G. Collins, *Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochem.* **38** (1985) 489.
- <sup>3)</sup> C. D. Hurd, A. R. Macon, J. I. Simon, R. V. Levetan, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 4509.
- <sup>4)</sup> F.-D. Kopinke, B. Ondruschka, G. Zimmermann, J. Dermietzel, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, im Druck.
- <sup>5)</sup> G. Zimmermann, F.-D. Kopinke, R. Rehm, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **7** (1985) 195.
- <sup>6)</sup> A. L. J. Beckwith, *Tetrahedron* **37** (1981) 3073.
- <sup>7)</sup> R. F. Pottie, F. P. Lossing, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 269.
- <sup>8)</sup> J. F. Kent, A. J. Jones, *Aust. J. Chem.* **23** (1970) 1059.
- <sup>9)</sup> T. J. Henry, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 5103.
- <sup>10)</sup> R. W. Hoffmann, A. Riemann, B. Mayer, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2493.
- <sup>11)</sup> G. Zimmermann, W. Zychlinski, F.-D. Kopinke, B. Ondruschka, M. Remmler, *Z. Chem.* **25** (1985) 118.
- <sup>12)</sup> B. J. Gaynor, E. G. Gilbert, K. D. King, P. J. Harman, *Aust. J. Chem.* **34** (1981) 449.
- <sup>13)</sup> D. M. Golden, G. N. Spokes, S. W. Benson, *Angew. Chem.* **85** (1973) 602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 534.
- <sup>14)</sup> F.-D. Kopinke, G. Zimmermann, B. Ondruschka, *Ind. Eng. Chem. Res.* **26** (1987) 2393.
- <sup>15)</sup> F.-D. Kopinke, J. Dermietzel, W. Jockisch, G. Räuber, *Isotopenpraxis* **22** (1986) 392.
- <sup>16)</sup> H. E. Zimmerman, W. D. Ramsden, *Can. J. Chem.* **62** (1984) 2592; W. Adam, K. H. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 3686; R. Schröder, A. Striegler, G. Zimmermann, M. Mühlstädt, *Z. Chem.* **11** (1971) 149.
- <sup>17)</sup> J. Hine, D. B. Knight, *J. Org. Chem.* **35** (1970) 3949; J. Hine, *Adv. Phys. Org. Chem.* **15** (1977) 51.
- <sup>18)</sup> R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Die Erhaltung der Orbital-symmetrie*, S. 114 ff, Akad. Verlagsgesell. Geest & Portig K.G. Leipzig 1970.
- <sup>19)</sup> S. Oikawa, M. Tsuda, Y. Okamura, T. Urabe, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 6751; T. L. Rose, C. F. MacKoy, *ibid.* **99** (1977) 4917.
- <sup>20)</sup> U. Burger, *Chimia* **33** (1979) 147; vgl. M. J. S. Dewar, K. M. Merz, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 5146; P. Kjell, R. S. Sheridan, *ibid.* **108** (1986) 4111; U. Burger, Y. Mentha, P. J. Thorel, *Helv. Chim. Acta* **69** (1986) 670.
- <sup>21)</sup> U. Burger, G. Gandillon, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4281.
- <sup>22)</sup> Vgl. u. a. A. M. Dean, *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 4600.
- <sup>23)</sup> J. Thiele, H. Balhorn, *Liebigs Ann. Chem.* **348** (1906) 1.
- <sup>24)</sup> H. J. Day, *Chem. Rev.* **1953**, 167; R. Kyburz, H. Schaltegger, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **54** (1971) 1034.
- <sup>25)</sup> H. M. R. Hoffmann, O. Koch, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 2939.
- <sup>26)</sup> Dtsch. Wirtsch.-Pat. (DDR) 123 124 (1976) [*Chem. Abstr.* **88** (1978) 154915f].
- <sup>27)</sup> B. Ondruschka, G. Zimmermann, M. Remmler, D. Rennecke, G. Anders, *J. Prakt. Chem.* **326** (1984) 561.

[101/88]