

Gasphasenpyrolyse von [2,2,3,3-D₄]Phenylcyclopropan

Frank-Dieter Kopinke^a, Gerhard Zimmermann^{*a}, Janette Aust^b und Klaus Scherzer^b

Zentralinstitut für Organische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, Bereich Organische Grundstoffe^a, Leipzig-7050, DDR

Sektion Chemie der Technischen Hochschule „Carl Schorlemmer“^b, Merseburg-4200, DDR

Eingegangen am 5. Oktober 1988

Keywords: Isotopic labeling / Isomerization / Phenylcyclopropane / Pyrolysis

Die Gasphasenpyrolyse von [2,2,3,3-D₄]Phenylcyclopropan (**5**) wurde in einem Rohrreaktor aus Quarz zwischen 560 und 680°C und bei Verweilzeiten um 1 s untersucht. Hauptreaktion ist die thermische Isomerisierung von **5** zu [1,2,3,3-D₄]Allylbenzol (**4**) sowie *cis*- (**1b**) und *trans*-[2,3,3,3-D₄]-β-Methylstyrol (**3b**). Daneben entsteht [D₃]Inden (**8**), dessen im Fünfring vorhandenes H-Atom über die drei Positionen statistisch verteilt ist. Um zwischen zwei denkbaren Isomerisierungsmechanismen (Dreiringöffnung durch C–C-Bindungsdissoziation/1,3-Diyl-Bildung oder 1,2-C,H-Retroinsertion/Carben-Bildung) zu unterscheiden, wurde die D-Verteilung in **1** und **3** ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelt. Die Ergebnisse zeigen, daß die Isomerisierung im Primärschritt zu einem 1,3-Diradikal führt.

Gas-Phase Pyrolysis of [2,2,3,3-D₄]Phenylcyclopropane

The gas-phase pyrolysis of [2,2,3,3-D₄]phenylcyclopropane (**5**) has been investigated in a quartz tubular reactor between 560 and 680°C and a contact time of about 1 s. Main reaction is the thermal isomerization to [1,2,3,3-D₄]allylbenzene (**4**) as well as to *cis*- (**1b**) and *trans*-[2,3,3,3-D₄]-β-methylstyrene (**3b**). Besides **1**, **3**, and **4**, [1,2,3-D₃]indene (**8**) is formed, which is characterized by a statistical distribution of the H atom over the three positions of the five-membered ring. To distinguish between the two possible mechanisms of the isomerization (opening of the cyclopropane ring C–C bond dissociation/1,3-diyl formation and 1,2-C,H retro-insertion/ethylcarbene formation), the D distribution in **1** and **3** was carefully determined by ¹H-NMR spectroscopy. The results show that the isomerization is initiated by generation of a 1,3-diradical.

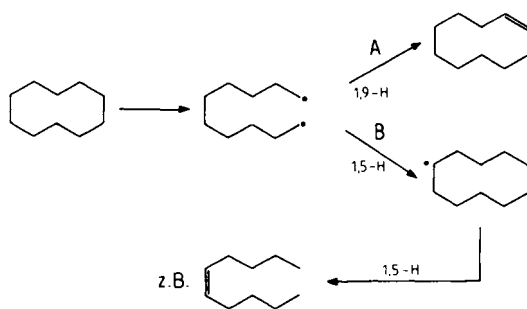
Die Gasphasenpyrolyse von Cyclanen ist bisher nur selten systematisch untersucht worden. Da Cyclopropane jedoch geeignete Modellverbindungen für die Überprüfung von Theorien des unimolekularen Zerfalls sind (Überblick s. Lit.¹), wurde die Thermolyse von Kohlenwasserstoffen mit Cyclopropanstruktur bisher am häufigsten studiert. Wegen ihrer grundsätzlichen Bedeutung für das Verhalten von Naphthenen unter den Bedingungen der industriellen Erzeugung von niederen Olefinen durch Kohlenwasserstoffpyrolyse wurden von einem von uns unsubstituierte²) und phenylsubstituierte Cyclane³) in die Untersuchungen einbezogen.

Die bisher vorliegenden Ergebnisse deuten darauf hin, daß Cyclane zunächst in α-Olefine gleicher C-Zahl umgewandelt werden^{2–6}), die dann über Radikalketten zerfallen.

Seit den grundlegenden Arbeiten von Benson^{7–9}) wird angenommen, daß der Primärschritt der Thermolyse von unsubstituierten Cyclanen in einem C–C-Bindungsbruch besteht, wobei die dabei gebildeten Oligomethylendireadikale (α,ω-Diyle) durch β-Spaltung fragmentieren oder unter 1,x-H-Verschiebung zu den isomeren α-Olefinen weiterreagieren. Zumindest für Cyclane mit größeren Ringen ist jedoch schwer verständlich, warum fast ausschließlich die isomeren α-Olefine (Weg A) und nicht anteilig auch Olefine mit innenständiger Doppelbindung (Weg B) gebildet werden (Schema 1).

Die für Cyclopropane diskutierte Reaktionssequenz¹⁰) (Schema 2) ist nicht ohne weiteres in der Lage, die Isome-

Schema 1



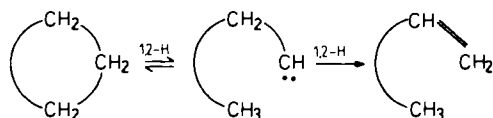
risierung größerer Cyclane zu den entsprechenden α-Olefinen zu erklären. Eine zwanglose Interpretation der relativ hohen Selektivität für die α-Olefinbildung aus höheren Cyclanen wäre jedoch gegeben, wenn man einen Carben-Mechanismus im Sinne einer Umkehr der Einschubreaktion von Triplett-Carben in C–H-Bindungen postuliert (Schema 3).

Schema 2



Anders als im Falle des Reaktionsverlaufs über α,ω-Diyle sollte die anschließende 1,2-H-Verschiebung der Carbene selektiv zu den entsprechenden α-Olefinen führen.

Schema 3

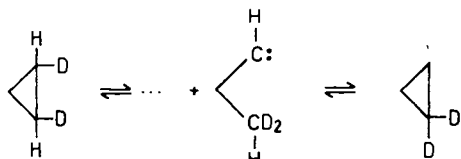


Um zwischen beiden mechanistischen Alternativen zu entscheiden, wäre ein direkter experimenteller Nachweis der reaktiven Intermediate wünschenswert, jedoch ist ein solcher Nachweis auf Grund der Kurzlebigkeit der zu erwartenden Intermediate zur Zeit kaum möglich¹¹⁾. Auch thermochemische Abschätzungen sind wenig hilfreich, weil die thermodynamischen Daten keine Aussagen über die unter kinetischer Kontrolle ablaufenden Reaktionen ermöglichen und derartige Abschätzungen von experimentell nicht hinreichend gesicherten Annahmen ausgehen müssen. Als Stützen für den biradikalischen Mechanismus werden deshalb lediglich die bei der thermischen Umsetzung geeigneter Cyclopropan-Kohlenwasserstoffe beobachteten Racemisierungen und geometrischen Isomerisierungen angesehen¹⁰⁾. Da der Carben-Mechanismus jedoch ebenfalls das von Benson formulierte Grundschema⁸⁾

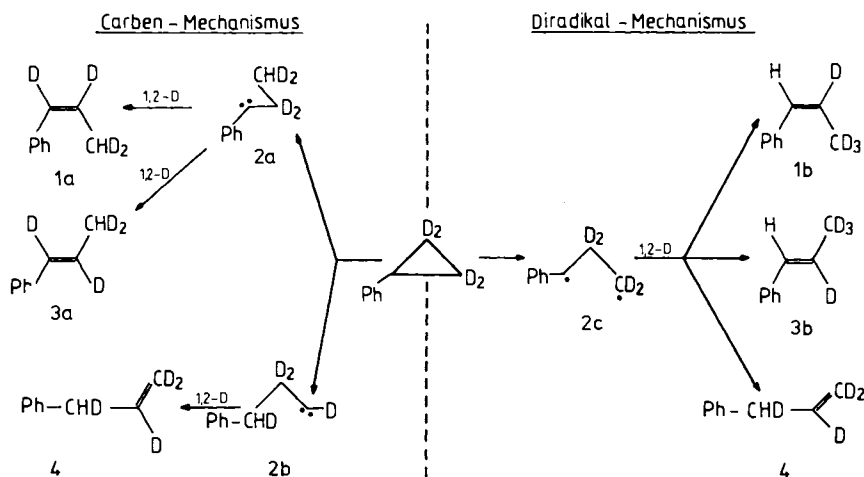


erfüllt, sind Racemisierung und geometrische Isomerisierung allein nicht geeignet, den Carben-Mechanismus zu diskriminieren. Ein über Carbene führender Reaktionsverlauf würde prinzipiell, insbesondere aber bei Verwendung von deuterierten Cyclopropanen, die Bildung geringer Mengen

Schema 4



Schema 5



strukturisomerer Verbindungen erwarten lassen. Nach dem Carben-Mechanismus hätten somit z. B. bei der von Rabinovitch u. a.¹²⁾ bei 444°C beobachteten Umwandlung von *trans*- in *cis*-[1,2-D₂]Cyclopropan auch geringe Mengen [1,1-D₂]Cyclopropan entstehen müssen, die mit der seinerzeit benutzten Analysetechnik nicht zu erfassen gewesen sein dürften (Schema 4).

Mit der vorliegenden Arbeit wird durch geeignete Markierung eines Cyclans erstmals eine eindeutige Unterscheidung zwischen beiden Mechanismen bei hohen Temperaturen erreicht. Obwohl wir im Falle des Phenylcyclopropan *a priori* mit einer Bevorzugung des über das 1,3-Diyl verlaufenden Mechanismus gerechnet haben, wurde von uns zunächst das [2,2,3,3-D₄]Phenylcyclopropan (**5**) synthetisiert und untersucht.

Aus Voruntersuchungen mit undeutertem Phenylcyclopropan war bekannt¹³⁾, daß bei der Gasphasenpyrolyse um 600°C als Hauptprodukte Allylbenzol, *cis*- und *trans*- β -Methylstyrol sowie Inden entstehen. Nach Schema 5 kann man aus der D-Verteilung in den β -Methylstyrolen zwischen beiden mechanistischen Alternativen unterscheiden.

5 wurde durch Simmons-Smith-Reaktion¹⁴⁾ von [8,8-D₂]Styrol mit [D₂]Diiodmethan hergestellt (siehe exp. Teil). Der gewählte Syntheseweg vermeidet H/D-Austauschreaktionen und sichert einen D-Gehalt von mindestens 99.5% in **5**.

Gasphasenpyrolyse

Die Pyrolyse von **5** (und von undeutertem Phenylcyclopropan) erfolgte zwischen 560 und 680°C in einem Laborrohrreaktor aus Quarzglas. Als Verdünnungsgas wurde Argon verwendet. Der nach der Kondensation verbliebene Spaltgasanteil war gering (incl. Verluste 10–15 Ma-%). Das flüssige Pyrolysat aus **5** enthielt neben 80–85 Ma-% unumgesetzten **5** und geringen Mengen nicht identifizierter C₈-Kohlenwasserstoffe, vor allem die Verbindungen **4**, **1b**, **3b** und **8** (Schema 5). Mit Ausbeuten um ca. 85 Ma-% Flüssigprodukt war die Materialbilanz zufriedenstellend. Ein ty-

pisches Beispiel für die Zusammensetzung der flüssigen Pyrolysate zeigt Tab. 1.

Tab. 1. Zusammensetzung der flüssigen Produkte bei der Pyrolyse von **5** (600°C, 1 s)

Produkte	Ma-%
C ₉ -Spaltprodukte	1.1
4	7.9
1b	3.9
3b	5.3
8	1.6
5	80.2

Für eine Reaktionstemperatur von 597°C lieferte die kinetische Auswertung nach 1. Ordnung Geschwindigkeitskonstanten von $k_D = 0.22 \text{ s}^{-1}$ und $k_H = 0.51 \text{ s}^{-1}$ für die Umsetzung von **5** bzw. dem undeuterten Phenylcyclopropan. Daraus folgt ein Isotopeneffekt von $k_H/k_D \approx 2.3$.

Isotopenanalyse

Neben den analytisch-gaschromatographischen Untersuchungen wurden die flüssigen Pyrolysate im präparativen Gaschromatographen fraktioniert. Von den vier dabei erhaltenen Fraktionen (Nr. 1: Allylbenzol, Nr. 2: *cis*- β -Methylstyrol, Nr. 3: 9:1-Gemisch aus **5** und *trans*- β -Methylstyrol, Nr. 4: Inden) wurden die ¹H-NMR-Spektren aufgenommen und mit den Spektren der authentischen, nicht deuterierten Verbindungen verglichen. Das ¹H-NMR-Spektrum des nach der Pyrolyse unumgesetzten **5** ist mit dem als Edukt verwendeten Produkt identisch. Es konnte kein H/D-Austausch im Molekül nachgewiesen werden. Das durch präparative Gaschromatographie isolierte *cis*- β -Methylstyrol war mit geringen Mengen von **5** verunreinigt. Da die chemischen Verschiebungen der Methyl-H-Atome im β -Methylstyrol und des benzyliständigen H-Atoms im Phenylcyclopropan nicht hinreichend verschieden sind, wurden die Signale der CH₃-Gruppe durch Bromaddition zu tieferem Feld verschoben (ca. 0.2 ppm). Im Spektrum des deuterierten 1,2-Dibrom-1-phenylpropans konnte kein der Methylgruppe zuzuordnendes Signal nachgewiesen werden.

trans- β -Methylstyrol konnte durch Fraktionierung im präparativen Gaschromatographen nicht vom unumgesetzten **5** getrennt werden. Es stand nur als 10proz. Gemisch mit **5** zur Verfügung. Aus der Kombination der Resultate der GC-Analyse und der ¹H-NMR-Spektraldaten folgt ein Gehalt von ca. 1.0 H in 1-Position und von höchstens 0.01 H in 2-Position des *trans*- β -Methylstyrols. Um den H-Anteil in der Methylgruppe zu bestimmen, wurde in gleicher Weise wie für das *cis*- β -Methylstyrol eine Bromaddition durchgeführt und aus dem Spektrum des entsprechenden 1,2-Dibrom-1-phenylpropans eine Obergrenze für den H-Anteil in der Methylgruppe abgeschätzt (max. 2%).

Die ¹H-NMR-Daten des isolierten Allylbenzols beweisen dessen Struktur als [1,2,3,3-D₄]Allylbenzol, die des isolierten Indens zeigen, daß es sich um ein Gemisch der in 1-, 2- und 3-Position deuterierten [D₃]Indene handelt, wobei das

im Fünfring verbleibende H-Atom nahezu statistisch verteilt ist (0.21 H in 1-, 0.26 H in 2- und 0.53 H in 3-Stellung).

Diskussion

Die aus **5** gebildeten Produkte (**4**, **1b**, **3b**, **8**, siehe Schema 5) belegen, daß es bei der Pyrolyse offensichtlich nur zur Spaltung der zur Phenylgruppe α -ständigen C–C-Bindungen des Cyclopropanringes kommt. Produkte, die von der Spaltung der β -ständigen C–C-Bindungen herrühren (z. B. α -Methylstyrol) konnten nicht nachgewiesen werden.

Die D-Verteilung des nach beiden Mechanismen zu erwartenden deuterierten Allylbenzols ist identisch und läßt keine Unterscheidung zu. Unterschiede sind jedoch für die [D₄]- β -Methylstyrole zu erwarten. Die fast ausschließliche Bildung von **1b** und **3b** beweist, daß es im Primärschritt der thermolytischen Umsetzung von **5** zur Ausbildung des Diradikals **2c** kommt, das sich durch 1,2-H-Verschiebung zu **1b** und **3b** stabilisiert.

Der aus den Geschwindigkeitskonstanten für die Umsetzung von undeutertem (k_H) und deuteriertem Phenylcyclopropan (k_D) abgeschätzte kinetische Bruttoisotopeneffekt von ca. 2.3 ist mit dem von Blades¹⁵⁾ für die Isomerisierung Cyclopropan \rightarrow Propylen bei 511°C ($k_H/k_D = 2.12$) vergleichbar. Während Blades jedoch im Primärschritt der Isomerisierung eine D-Verschiebung unterstellt, gehen wir davon aus (vgl. auch Lit.⁸⁾), daß ein Isotopeneffekt in dieser Größe ohne weiteres mit dem Diradikal-Mechanismus erklärbar ist¹⁶⁾, wenn einer schnellen reversiblen Ringöffnung ein langsamer Wasserstofftransfer folgt.

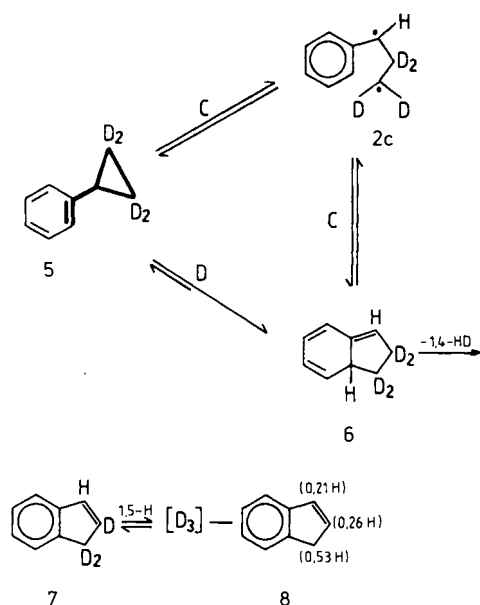
Wir sind uns bewußt, daß im Falle von **5** der Phenylsubstituent und der Dreiring besondere Verhältnisse schaffen, die eine Verallgemeinerung der Ergebnisse erschweren. Es ist deshalb nicht zulässig, die für **5** erhaltenen Befunde auf den Verlauf der thermischen Isomerisierung von unsubstituierten, höhergliedrigen Cyclanen bei hohen Temperaturen in der Gasphase zu übertragen.

Die Bildung des [D₃]Indens (**8**) aus **5** kann prinzipiell auf zwei Wegen eingeleitet werden, und zwar durch

- intramolekulare Radikaladdition des die Isomerisierung einleitenden 1,3-Diyls **2c** zum Isoinden **6** (Schema 6, Weg C) oder
- eine direkte Ringerweiterung von **5** (das als verdecktes Vinylcyclopropan-Derivat¹⁷⁾ zu betrachten ist) zu **6** (Weg D).

In beiden Fällen würde die Weiterreaktion durch 1,4-HD-Eliminierung zunächst zum [2,3,3-D₃]Inden (**7**) führen, das als Cyclopentadien-Derivat zu sigmatropen 1,5-H-Verschiebungen im Fünfringsystem über intermediär entstehende [D₃]Isoindene befähigt ist¹⁸⁾. Die von uns in **8** (aus **5**) festgestellte H-Verteilung auf die 1- (0.21 H), 2- (0.26 H) und 3-Position (0.53 H) befindet sich in hinreichender Übereinstimmung mit der statistisch zu erwartenden 1:1:2-Verteilung. Die vorliegenden Befunde erlauben jedoch nicht, die Anteile an **8** abzuschätzen, die auf die alternativen Bildungswege entfallen.

Schema 6



Experimenteller Teil

NMR (CCl_4 , int. HMDS): Bruker AM 250. – GC, analytisch: GCHF 18.3 der Fa. Chromatron Berlin (6 m \times 4 mm, 20% Carbowax, 3 l \cdot h $^{-1}$ H $_2$, 110°C, WLD); GC, präparativ: Eigenbaugerät auf der Grundlage eines GCHF 18.3 der Fa. Chromatron (4 m \times 1.5 cm, 20% Polyethylenglycol, 10 l \cdot h $^{-1}$ H $_2$, 160°C, WLD, Einspritzmenge 0.3 ml).

[D $_2$]Diiodmethan: 108 g (0.76 mol) Methylidiod und 16.5 g (0.19 mol) CD_2Cl_2 (D-Gehalt mindestens 99%, Isocommerz GmbH Berlin) werden mit ca. 1 g AlCl_3 unter Rückfluß erhitzt, bis die Sumpftemperatur auf 80 bis 100°C ansteigt und die Gasentwicklung durch einen Intensivkühler beendet ist (ca. 3 h). Nach dem Abkühlen wird das dunkelrote Produkt mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und über eine 30-cm-Vigreux-Kolonnen fraktioniert; Ausb. 31.8 g (62%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 65°C/17 Torr, GC-Reinheit mindestens 99.5%.

[2,2,2-D $_3$]-1-Phenylethanol: 29 g CD_3I (0.2 mol, D-Gehalt mindestens 99%, Isocommerz GmbH Berlin), 4.9 g Mg-Späne (0.2 mol) und 21.2 g Benzaldehyd (0.18 mol) werden in trockenem Diethylether umgesetzt. Das sorgfältig neutral gewaschene, getrocknete und vom Ether befreite Rohprodukt wird nach Zugabe einer Spatelspitze Hydrochinon über eine 10-cm-Vigreux-Kolonnen destilliert; Ausb. 20 g (80%, bezogen auf CD_3I), Sdp. 93°C/12 Torr.

[8,8-D $_2$]Styrol: 20 g [2,2,2-D $_3$]-1-Phenylethanol (0.16 mol) werden bei ca. 100 Torr langsam auf 3 g geschmolzenes KHSO_4 (215–220°C) getropft (ca. 10 Tropfen/min). Dabei destilliert das Reaktionsprodukt aus dem erhitzten Kolben schnell über eine Destillationsbrücke in eine gekühlte Vorlage (0°C). Das in *n*-Pentan aufgenommene und mit Na_2SO_4 getrocknete Rohprodukt wird durch Destillation unter vermindertem Druck in eine Styrolfraktion und eine Rückstandsfraktion zerlegt. Letztere kann erneut einer Dehydratisierung unter o.g. Bedingungen unterworfen werden. Die vereinigten Styrolfraktionen wurden unter Zusatz von Hydrochinon über eine 30-cm-Vigreux-Kolonnen redestilliert; Ausb. 8.5 g (50%), Sdp. 50°C/46 Torr, GC-Reinheit 99%.

[2,2,3,3-D $_4$]Phenylcyclopropan (5): 23 g Cu-Pulver (0.36 mol) und 1 g Iod werden in 40 ml Toluol bei Raumtemperatur gerührt, bis die violette Farbe der Lösung verschwindet. Danach werden 8.5 g

[8,8-D $_2$]Styrol (0.08 mol), 31.8 g [D $_2$]Diiodmethan (0.12 mol), 1 g Na_2CO_3 und eine Spatelspitze Hydrochinon zugegeben. Unter Rühren wird auf 110°C erhitzt und 16 h bei dieser Temperatur gehalten. Der Fortgang der Reaktion kann durch GC-Analyse verfolgt werden. Die Reaktion sollte abgebrochen werden, wenn ca. 95% der Edukte umgesetzt sind. Ein vollständiges Ausreagieren führt zu einer Erhöhung des Anteils polymerer Produkte. Dem Reaktionsgemisch werden ca. 15 ml Siliconöl zugesetzt und alle flüchtigen Produkte bis zu einer Sumpftemperatur von 150°C bei 17 Torr abdestilliert. Das erhaltene Rohprodukt wird von der Hauptmenge Lösungsmittel befreit und durch präparative GC gereinigt (6 m \times 1 cm, 15% SE30 auf Sterchamol, 130°C), Ausb. 3.5 g (36%), GC-Reinheit 98.5%. – $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.71 [s, 1 H, $\text{CH}(\text{CD}_2)_2$], 6.9–7.1 (m, 5 H, H aromatisch).

Pyrolyse von 5: Die Pyrolyse von 5 sowie von undeuteriertem Phenylcyclopropan erfolgte in einem elektrisch beheizten, isotherm arbeitenden Labor-Rohrreaktor aus Quarzglas (l = 40 cm, d_i = 1 cm, $V_R \approx 10 \text{ cm}^3$) zwischen 560 und 680°C (1 s, Verdünnungsgas Ar, $n_s:n_{Ar}$ = 0.35). Zur Dosierung der Edukte wurde eine Verdrängungspumpe eingesetzt (Einspritzmenge: 15 ml \cdot h $^{-1}$).

Zur Bilanzierung wurden vor der Kondensation der flüssigen Pyrolysate (Methanol/ CO_2 , –30°C) jeweils Gesamtproben gezogen und gaschromatographisch analysiert. Der Umsatz an 5 betrug ca. 20% bei 600°C, der des undeuterierten Phenylcyclopropan unter den gleichen Bedingungen ca. 40%. Die nach der Kondensation flüssig anfallenden Öle wurden nochmals analytisch charakterisiert; die ermittelten Zusammensetzungen unterscheiden sich nur geringfügig von denen, die für die jeweiligen Gesamtproben bestimmt wurden. Die Kondensate wurden anschließend gaschromatographisch fraktioniert und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch charakterisiert. [1,2,3,3-D $_4$]Allylbenzol (4): $^1\text{H-NMR}$: δ = 3.28 (s, 1 H, – $\text{CHD-CD}=\text{CD}_2$), 4.98 (s, 0.02 H, – CHD-CD-CD_2), 5.82 (s, 0.01 H, – $\text{CHD-CD}=\text{CD}_2$), 7.0–7.2 (m, 5H, H aromatisch); *cis*-[2,3,3,3-D $_4$]- β -Methylstyrol (1b): $^1\text{H-NMR}$: δ = 6.34 (s, 1 H, – $\text{CH}=\text{CD-CD}_3$), 6.9–7.1 (m, 5 H, H aromatisch). *trans*-[2,3,3,3-D $_4$]- β -Methylstyrol (3b) wurde nach Addition von Br_2 an die C=C-Bindung in Form des [2,3,3,3-D $_4$]-1,2-Dibrom-1-phenylpropan (siehe Isotopenanalyse) charakterisiert: $^1\text{H-NMR}$: δ = 5.19 (d, J = 10.2 Hz, 1 H, – CHBr-CDBr-CD_3), 6.8–7.2 (m, 5 H, H aromatisch). Im Inden (8) befindet sich ein H-Atom im Fünfring; es ist nahezu statistisch auf die Positionen 1, 2 und 3 verteilt: $^1\text{H-NMR}$: δ = 3.26 (s, 0.53 H, H benzylich), 6.41 (s, 0.26 H, H vinylich), 6.72 (s, 0.21 H, H vinylich und benzylich), 7.0–7.2 (m, 4 H, H aromatisch).

CAS-Registry-Nummern

1b: 118018-20-5 / 3b: 78-75-1 / 4: 118018-21-6 / 5: 118018-22-7 / 8: 95-13-6 / CD_2Cl_2 : 1665-00-5 / CD_3I : 865-50-9 / [D $_2$]Diiodmethan: 15729-58-5 / Methylidiod: 74-88-4 / [2,2,2-D $_3$]-1-Phenylethanol: 17537-32-5 / Benzaldehyd: 100-52-7 / [8,8-D $_2$]Styrol: 934-85-0

¹⁾ H. M. Frey, R. Walsh, *Chem. Rev.* **68** (1969) 103.

²⁾ G. Zimmermann, W. Zychlinski, G. Bach, D. Rennecke, *J. Prakt. Chem.* **327** (1985) 10.

³⁾ L. Ho Són, G. Zimmermann, G. Anders, G. Bach, D. Rennecke, W. Zychlinski, *J. Prakt. Chem.* **327** (1985) 759.

⁴⁾ W. Tsang, *Int. J. Chem. Kinet.* **10** (1978) 599, 1119.

⁵⁾ L. E. Guseľ'nikov, V. V. Volkova, U. Ziegler, G. Zimmermann, B. Ondruschka, P. E. Ivanov, L. V. Shevelkova, *Isv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1986**, 2152.

⁶⁾ L. E. Guseľ'nikov, V. V. Volkova, L. V. Shevelkova, P. E. Ivanov, S. V. Inyushkin, U. Ziegler, G. Zimmermann, B. Ondruschka, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, im Druck.

⁷⁾ S. W. Benson, *J. Chem. Phys.* **34** (1961) 521.

⁸⁾ S. W. Benson, P. S. Nangia, *J. Chem. Phys.* **38** (1963) 18.

- ⁹⁾ S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, Wiley, New York 1968.
- ¹⁰⁾ Zusammenfassende Literatur, siehe J. J. Gajewski, *Hydrocarbon Thermal Isomerizations*, S. 27 ff., Academic Press, New York 1981.
- ¹¹⁾ Für das beim Cyclopropanzerfall (445°C) zu erwartende Trimethylenradikal gab Benson z.B. eine mittlere Lebensdauer von $10^{-11.3}$ s⁷⁾ an, die er später auf $10^{-10.5}$ s⁸⁾ korrigierte.
- ¹²⁾ B. S. Rabinovitch, E. W. Schlag, K. B. Wiberg, *J. Chem. Phys.* **28** (1958) 504.
- ¹³⁾ L. Ho. Són, *Dissertation*, Akademie der Wissenschaften der DDR, Leipzig/Berlin 1983.
- ¹⁴⁾ H. E. Simmons, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 4256.
- ¹⁵⁾ A. T. Blades, *Can. J. Chem.* **39** (1961) 1401.
- ¹⁶⁾ Der von uns abgeschätzte Isotopeneffekt von 2.3 liegt in dem Bereich, der für radikalische H-Transferreaktionen zu erwarten ist. Vgl. z.B. F.-D. Kopinke, G. Bach, B. Ondruschka, G. Zimmermann, *J. Prakt. Chem.* **325** (1983) 375, 699 und P. Gray, A. A. Herod, A. Jones, *Chem. Rev.* **71** (1971) 247.
- ¹⁷⁾ Siehe Lit.¹⁰⁾, S. 81 ff.
- ¹⁸⁾ W. Roth, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 1009; siehe auch Lit.¹⁰⁾, S. 290.

[293/88]