

Zur Gasphasenpyrolyse von 2-Ethynyl-1,3-butadien und dessen thermischer Cycloisomerisierung

Matthias Remmler^a, Gerhard Zimmermann^{a*}, Bernd Ondruschka^a, Hubert Bader^b und Henning Hopf^{b*}

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

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

Eingegangen am 11. Dezember 1989

Key Words: Cross-conjugated alkynes / Alkadienyne / Pyrolysis, gas-phase / Cycloisomerization / Vinylidenecarbenes

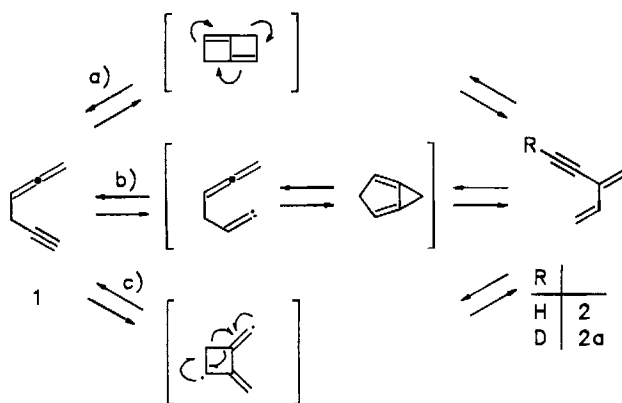
On the Gas-Phase Pyrolysis of 2-Ethynyl-1,3-butadiene and Its Thermal Cycloisomerization

The gas-phase pyrolysis of 2-ethynyl-1,3-butadiene (**2**) has been investigated in the 500-to-700°C temperature range. Besides several fragmentation products ($\leq C_4$ hydrocarbons) benzene and fulvene (**5**) are the main products. Under the same conditions 2-([2-D₁]ethynyl)-1,3-butadiene (**2a**) furnishes the mono-deuteriofulvenes **5a–c**. The cycloisomerization of **2/2a** presumably begins with an acetylene-vinylidenecarbene rearrangement, which may be followed by a deuterium scrambling

mechanism involving either benzvalene (**9**) or vinylcyclobutadiene (**10**) intermediates. When 1-ethynyl-1-cyclohexene (**6**) is employed as a precursor for **2**, styrene is produced in significant amounts besides the products observed from **2**. Pyrolysis of 1-([2-D₁]ethynyl)cyclohexene (**6a**) provides [D₁]-styrene whose isotopic label is scrambled over both the vinyl substituent and the aromatic nucleus.

2-Ethynyl-1,3-butadien (**2**) ist seit kurzem in präparativ interessanten Mengen durch Gasphasen-Dehydratisierung von 3-Methyl-1-penten-4-in-3-ol bei 300°C über Molekularsieb 5 Å zugänglich¹. Es ist nicht nur ein interessanter Synthesebaustein, als kreuzkonjugiertes C₆H₆-Dienin ist es auch als Benzenvorläufer denkbar². Seine Bildung wurde erstmals bei der Thermolyse von 1,2-Hexadien-5-in (**1**)^{3–5} und auch von 1-Ethynyl-1-cyclohexen⁶ beobachtet. Für die Isomerisierung von **1** werden in der einschlägigen Literatur alternative Mechanismen diskutiert (Schema 1), wobei konzertierte (Weg a)³ und diradikalische Umlagerungswege (Weg c)⁵ neben Reaktionsabläufen über ein Vinyliden-carben (Weg b)⁴ angenommen werden.

Schema 1. Bildungswege für 2-Ethynyl-1,3-butadien (**2**) aus 1,2-Hexadien-5-in (**1**)



Eine Acetylen-Vinyliden-Umlagerung wird auch für verschiedene thermische Cycloisomerisierungsreaktionen von Acetylenverbindungen (Ethynylketone⁷, Ethynylaromaten⁸, langkettige Alkylacetylene⁹) als Startschritt diskutiert. Dabei sollen die gebildeten Vinyliden-carbene entweder durch 1,5-^{7,9} oder durch 1,6-H-Einschub⁸ oder durch eine [1 + 2]-Cycloaddition¹⁰ weiterreagieren.

Cycloisomerisierungen von Alkinen verlaufen offenbar dann besonders leicht, wenn 1,5-H-Insertionen möglich sind^{7,9}. Befindet sich dagegen am Kohlenstoffatom in 5-Position keine C–H-Bindung oder ist das das Wasserstoffatom tragende Kohlenstoffatom sp²-hybridisiert, erfolgt bei nur wenig höheren Temperaturen bevorzugt eine [1 + 2]-Cycloaddition des Vinyliden-carbens¹⁰ an die Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen in 5,6-Stellung. Bei der Cycloisomerisierung von 1-Hexen-5-in zu 3- und 4-Methylen-1-cyclopenten kann selbst dieser Weg nicht mit der hier gleichfalls möglichen sigmatropen Reaktion konkurrieren¹¹.

Uns interessiert nun das Reaktionsverhalten von **2** bei Temperaturen um 600°C in der Gasphase sowie des als Spender von **2** anzusehenden 1-Ethynyl-1-cyclohexens (s. u.).

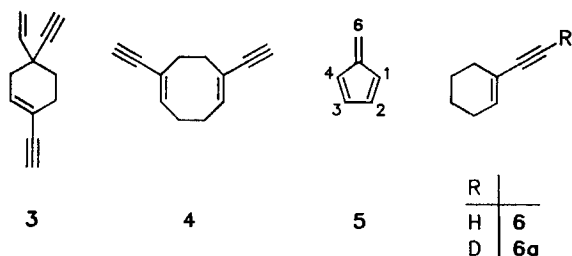
Pyrolyse von 2-Ethynyl-1,3-butadien (**2**) und 2-([2-D₁]Ethynyl)-1,3-butadien (**2a**)

Die Diene **2** und **2a** wurden wie im Experimentellen Teil beschrieben hergestellt, gereinigt und charakterisiert.

Die Gasphasenpyrolyse von **2** erfolgte in zwei unterschiedlichen Parameterbereichen bei niedrigen Edukt-Partialdrücken unter Verwendung eines Strömungsreaktors aus

Quarzglas. Im Temperaturbereich zwischen 500 und 600°C ($\tau = 3$ s, molares Verhältnis $N_2:2 \approx 25$, Konversion 30–95%) entstehen neben Spaltgasen (vorwiegend Methan, C_2 -Kohlenwasserstoffe und Propen) vor allem Benzen ($S^{12} = 25$ bei 600°C), Methylcyclopentadiene, 1,4-Diethinyl-4-vinyl-1-cyclohexen (**3**) und 1,6-Diethinyl-1,5-cyclooctadien (**4**) als Dimere von **2** mit $S_{max} = 7$ und 4 bei 500°C sowie $C_{10}H_{10}$ - bis $C_{10}H_{12}$ - und $C_{12}H_{10}$ - bis $C_{12}H_{12}$ -Kohlenwasserstoffe (vgl. Tab. 1). Daneben konnte die Bildung von Pentafulven (**5**) sicher nachgewiesen werden.

Schema 2



Die Gesamtausbeuten an Spaltgasen und flüssigen Pyrolysatzen lagen bei $\tau = 3$ s zwischen 97 (bei 500°C) und 69% (bei 600°C). Im Temperaturbereich zwischen 600 und 700°C und einer um eine Größenordnung geringeren Verweilzeit ($\tau = 0.3$ s, $N_2:2 \approx 50$) wurden zwar ähnliche Konversionsgrade wie oben beschrieben erzielt (14–96%), aber auch eine signifikante Veränderung der Produktselektivitäten festgestellt (Tab. 1). Unter diesen Bedingungen ist die Bildung von Spaltgasen nahezu unabhängig von der Reaktionstemperatur, und sie liegt mit $S \approx 20$ wesentlich niedriger als bei $\tau = 3$ s. Bemerkenswert ist der Anstieg der Fulvenselektivität und der Rückgang der Bildungselektivitäten der Methylcyclopentadiene. Ein Selektivitätsanstieg ist ebenfalls für **3** und **4** zu beobachten, während die Werte der anderen C_{10} - bis C_{12} -Kohlenwasserstoffe zurückgehen. Auch in dieser Versuchsreihe wurden mit Ausbeuten an gaschromatographisch eluierbaren Produkten zwischen ≈ 97 (600°C) und $\approx 70\%$ (700°C) befriedigende Materialbilanzen erzielt.

Um einen besseren Einblick in das Reaktionsgeschehen zu gewinnen, wurde das Deuterioderivat **2a** Pyrolysebedingungen unterworfen, unter denen die Selektivität der Fulvenbildung aus **2** ein Maximum erreichte (675°C, $\tau = 0.3$ s). Die Produktverteilung entsprach im Prinzip der, die unter diesen Bedingungen für die Stammverbindung **2** erhalten wurde.

Für das aus **2a** gebildete Benzen wurde durch GC/MS-Kopplung ein Deuterierungsgrad von fast 1 (99.8% $[D_1]$ Benzen) ermittelt. Zur Bestimmung der Deuteriumverteilung im $[D_1]$ Fulven wurde das 2H -NMR-Spektrum des flüssigen Pyrolyсата aufgenommen und auf der Grundlage der für das unsubstituierte Fulven bestimmten chemischen Verschiebungen im 1H -NMR-Spektrum die Positionsanalyse durchgeführt. Danach ergibt sich für das gebildete $[D_1]$ Fulven die folgende Deuteriumverteilung: $D(C-6):D(C-1,4):D(C-2,3) = 2.4:1.8:1$.

Tab. 1 Pyrolyse von 2-Ethynyl-1,3-butadien (**2**): Abhängigkeit der Produktselektivitäten von der Reaktionstemperatur T bei Verweilzeiten τ von 3 und 0.3 s

T (°C)	500	550	575	600	600	650	675	700
τ (s)	3	3	3	3	0.3	0.3	0.3	0.3
Umsatz (%)	30	53	65	94	14	54	71	96
Spaltgas ($\Sigma \leq C_4$)	21	62	58	56	23	20	20	20
Methan	2	6	8	10	1	2	3	7
Ethen, Ethan	8	34	28	27	11	9	8	8
Ethin	1	1	1	1	1	1	1	1
Propen	5	10	9	8	3	3	5	1.5
Propin, Allen	2	2	2	3	4	3	2	2
Butadien	3	3	4	4	3	2	1	1

Pyrolyseflüssigprodukte ($\geq C_5$):

C_5H_6 :								
Cyclopentadien	1	2	2.5	3	1	1	1	1.5
Σ sonst. (acycl.)	1	3	3	3	1	1	1	1
C_6H_6 :								
Benzen	5	20	24	25	10	23	32	38
Fulven (5)	1	2	3	1	4.5	8	8	3
Σ sonst. (acycl.)	—	—	1	1	1	1.5	1	1
C_6H_8 :								
Methylcyclopentadiene	2	7	9	7	3	3	3.5	3
Σ sonst. (cycl.)	1	1	1	1	—	—	—	—
C_7H_8 , Toluol	—	5	6	8	—	2.5	3	7
C_8H_8 , Styren	—	1	1	2	—	1	1	1
C_9H_8 , Inden	—	1.5	2	1	—	1.5	1	2
$C_{10}H_8$, Naphthalen	—	1	1	2	—	1	1	2
$C_{10}H_{10}$, Methylindene	—	1	1	1	—	1.5	2	1.5
$\Sigma C_{10}H_{12}$; 2 Verb.	2	1	1	1	1	1	1	1
$\Sigma C_{11}H_{10}$; 4 Verb.	8	1	1	1	4	2	2	1
$C_{11}H_{10}$, 1- und 2-Methylnaphthalen	—	—	—	1	—	1	1	1.5
$\Sigma C_{12}H_{10}$, mind. 6 Verbindungen	7	2	3	3	6	5	5	5
$C_{12}H_{12}$:								
Dimer 3	7	3	1	—	9	3	1.5	—
Dimer 4	4	2	1	—	6	2.5	1	—
Σ sonst., ≥ 7 Verb.	13	6	5	3	7	6	6	5

Pyrolyse von 1-Ethynyl- (**6**) und 1-([2-D₁]Ethynyl)-1-cyclohexen (**6a**)

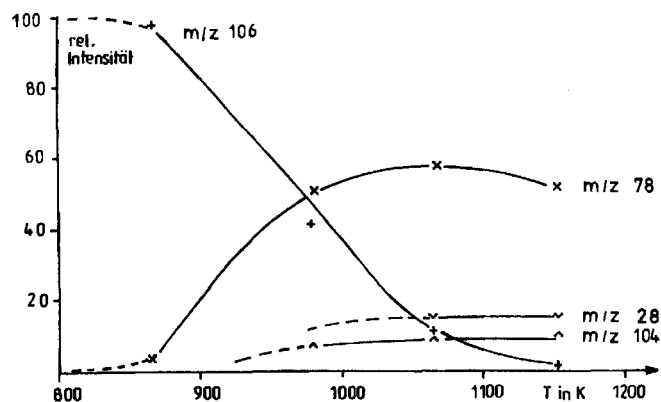
Das Enin **6** wurde bei Temperaturen zwischen 625 und 700°C ($\tau = 0.3$ s, molares Verhältnis $N_2:2 = 60$, Konversion 20–93%) analog **2** umgesetzt. Die Aufarbeitung und Analytik der Produktgemische erfolgte gleichfalls wie für die Pyrolyse von **2** beschrieben. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefasst.

Die Spaltgasbildung lag im angegebenen Temperaturbereich zwischen $S = 85$ und 92. Davon entfällt allein auf Ethen ein Anteil von knapp 90%. Das flüssige Pyrolysat bestand hauptsächlich aus **2** ($S_{max} = 57$ bei 625°C), Benzen ($S_{max} = 27$ bei 700°C), Styren ($S_{max} = 14$ bei 700°C), sechs weiteren isomeren C_8H_8 -Kohlenwasserstoffen, Methylcyclopentadienen, Fulven (**5**) und Toluol. Die Materialbilanzen sind mit $\approx 85\%$ gut. Auffallend ist die Quasi-Unabhängigkeit der Styrenbildung von der Reaktionstemperatur. Um Informationen über die zur Styrenbildung führenden Prozesse zu erhalten, wurde der Deuterium-markierte Kohlen-

Tab. 2. Pyrolyse von 1-Ethynyl-1-cyclohexen (**6**): Abhängigkeit der Produktselektivitäten von der Reaktionstemperatur bei $\tau = 0.3$ s

T (°C)	625	650	675	700
Umsatz (%)	20	38	78	93
Spaltgas ($\Sigma \leq C_4$)	85	90	91	92
Ethen	80	82	82	80
Pyrolyseflüssigprodukte ($\geq C_5$):				
C_5H_6 :				
Cyclopentadien			1	1
Σ sonst. (acycl.)	—	—	1	1
C_6H_6 :				
Benzen	6	10	20	27
Fulven (5)	2	4	4	3
2-Ethynyl-1,3-butadien (2)	57	42	22	11
C_6H_8 :				
Methylcyclopentadiene	1	3	3	4
Methylen-cyclopentene	—	—	1	1
C_7H_8 , Toluol	—	1	3	5
C_8H_8 :				
Styren	11	11	13	14
Σ sonst., ≥ 6 Verb.	14	12	4	2
C_9H_8 , Inden	—	1	1	1
$C_{10}H_8$, Naphthalen	—	1	1	1
$C_{10}H_{10}$:				
Methylindene	—	1	1	2
Σ sonst., 4 Verb.	—	1	1	1
$C_{11}H_{10}$, Methyl-naphthalene	1	1	1	1
$\Sigma C_{12}H_{10}$, ≥ 6 Verb.	1	2	2	3
$\Sigma C_{12}H_{12}$, ≥ 9 Verb.	3	3	3	4

wasserstoff **6a** hergestellt (s. Experimenteller Teil) und analog **6** bei 700°C ($\tau = 0.3$ s) umgesetzt. Aus dem frisch destillierten flüssigen Pyrolysat wurde im präparativen Gaschromatographen eine Styrenfraktion isoliert, die neben [D₁]Styren noch ca. 30% unumgesetztes **6a** enthielt, und in der das Styren zu über 99% monodeutert vorlag (MS-Analyse). Aus dem davon aufgenommenen ¹H-NMR-Spektrum resultiert auf der Grundlage von Lit.¹³ eine integrale Verteilung der Deuteriumatome von 7% an C-8, 41% an C-7 und 52% an den Kohlenstoffatomen des aromatischen Rings, wobei die Markierung bevorzugt in die beiden *o*- und *m*-Positionen inkorporiert worden ist. Außer durch konventionelle Pyrolyse wurde **6** auch unter Bedingungen umgesetzt, die unimolekulare Reaktionen favorisieren (VLPP =

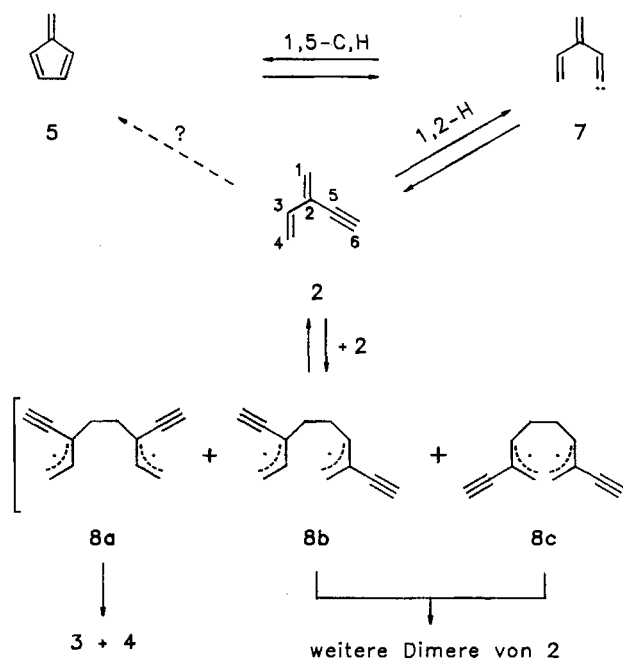
Abb. 1. Pyrolyse von 1-Ethynyl-1-cyclohexen (**6**) ($m/z = 106$) unter VLPP-Bedingungen (siehe Text)

Very Low Pressure Pyrolysis¹⁴; 850–1158 K; Gesamtdruck 13 kPa). Dabei erfolgte die Detektion der Produkte massenspektrometrisch bei einer Ionisierungsenergie von 12 eV. Die auf die Summe aller gemessenen Massenintensitäten normierten spektralen Intensitäten der Pyrolyseprodukte sind in Abb. 1 in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur dargestellt. Aus **6** entstehen danach im wesentlichen drei Produkte mit $m/z = 28$ (Ethen), 78 (u. a. **2**) und 104 (Styren und andere C_8H_8 -Kohlenwasserstoffe).

Mechanistische Interpretationen

Der Kohlenwasserstoff **2** besteht ausschließlich aus sp^2 - und sp -hybridisierten Kohlenstoffatomen. Radikalische C–C- und C–H-Bindungsspaltungen sind demzufolge gegenüber Kohlenwasserstoffen, deren Kohlenstoffatome ganz oder anteilig sp^3 -hybridisiert sind, erschwert¹⁵. Ein thermischer Abbau von **2** über Radikalketten ist deshalb bei Temperaturen um 600°C nicht in signifikantem Umfang zu erwarten. Wahrscheinlicher sind intramolekulare Reaktionen (Umlagerungen) oder solche bimolekularen Reaktionen, die zu resonanzstabilisierten Radikalen führen. Die vorgestellten Ergebnisse bestätigen beide Erwartungen.

Die Bildung von Pentafulven (**5**) aus **2** läßt sich zwanglos über eine Reaktionsfolge erklären, bei der zunächst durch eine Acetylen-Vinyliden-Umlagerung¹⁶ das Carben **7** entsteht, das durch 1,5-C,H-Insertion zu **5** abreagiert (Schema 3).

Schema 3. Bildung von Fulven (**5**) aus 2-Ethynyl-1,3-butadien (**2**) über ein Vinylidencarben-Intermediat

In dem von uns untersuchten Temperaturbereich reagiert **2** aber auch bimolekular unter Bildung von Dimeren weiter. Offenbar lagern sich in einem nichtkonzertierten Prozeß zunächst zwei Eduktmoleküle unter weitgehender Vermeidung sterischer Wechselwirkungen zu den allylischen Diradikalen

8a bis **8c** zusammen, aus denen dann durch intramolekulare 1,x-Radikaladdition-Verbindungen mit 4-, 6- und 8-Ringstrukturen entstehen können. Derartige Reaktionsabläufe sind aus Untersuchungen an Verbindungen mit 1,3-Dien-(1,3-Butadien, Isopren, *cis*-Piperylen)^{17,18} und 1,2,4-Trienstruktur¹⁹ im Temperaturbereich <400°C bekannt (vgl. auch Lit.²⁰). Das gilt auch für die thermische Spaltung der gebildeten Dimeren mit 1,5-Dienstruktur (1,5-Cyclooctadiene, 1,2-Divinylcyclobutane und 4-Vinylcyclohexene)^{21–25}. Aufgrund der geringen thermischen Stabilität von Kohlenwasserstoffen mit 1,2-Divinyl- oder -Diethinylcyclobutanstruktur bei Temperaturen über 200°C^{21,22} sollten bei unseren Untersuchungen (ca. 600°C) nur die entsprechenden 6- und 8-Ringkohlenwasserstoffe nachweisbar sein. Die Identifizierung der Dimeren **3** und **4**, die uns aus früheren Untersuchungen als authentische Verbindungen zur Verfügung standen²⁶, und der Nachweis von weiteren sieben C₁₂H₁₂-Isomeren, die mit einer Gesamtselektivität von $S_{\Sigma\max} = 13$ (500°C, $\tau = 3$ s) gebildet wurden, bestätigt, daß selbst bei Temperaturen um 600°C die Ausbildung von Radikalen des Bis-Allyl-Typs noch möglich ist, wenn die strukturellen Voraussetzungen für Abbaureaktionen über konventionelle Radikalkettenprozesse fehlen.

Von den Bis-Allyl-Radikalen **8a** bis **8c** besitzt **8a** zwei linearkonjugierte und **8c** zwei gekreuzkonjugierte allylische Radikalzentren, während **8b** über je ein linear- und ein gekreuzkonjugiertes Radikalzentrum verfügt. Durch die größere Resonanzstabilisierung linearkonjugierter Radikal-spezies²⁷ ist die bevorzugte Bildung von **8a** zu erwarten und damit das Vorherrschen der Dimeren **3** und **4** in der C₁₂H₁₂-Fraktion verständlich.

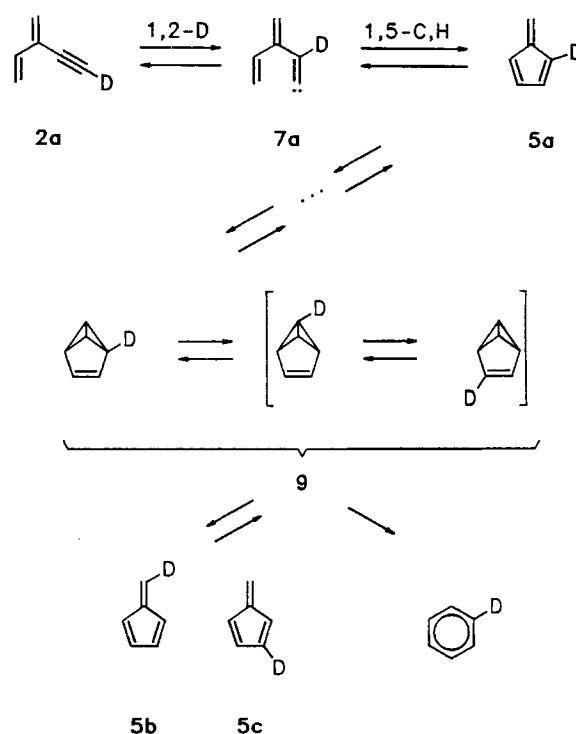
Obwohl die Materialbilanzen der Pyrolyseversuche mit **2** befriedigend waren ($\geq 70\%$), weisen die Differenzen zu 100% auf die Bildung von hochsiedenden Aufbauprodukten hin. Die Beteiligung der stark resonanzstabilisierten Radikale **8** an der Bildung höhermolekularer Produkte im Sinne von C₁₂H₁₂ + C₆H₆ → C₁₈H₁₈, C₂₄H₂₄ etc. ist wahrscheinlich. Die auf diese Weise entstehenden hochsiedenden Verbindungen (und ihre Isomerisierungsprodukte) sind als Ausgangsmaterialien für Radikalkettenprozesse zu betrachten, durch die die Interpretation der Bildung von Fragmentierungsprodukten $\leq C_5$ und anderen Produkten möglich ist.

Die Bildung von Benzen, dem stabilsten der insgesamt 217²⁸ möglichen C₆H₆-Isomeren, über das 2-(1-Methylen-2-propenyl)vinylidencarbon **7** und dessen Weiterreaktion zu Fulven (**5**) durch 1,5-C,H-Insertion ist plausibel und dessen Isomerisierung zu Benzen unter den von uns angewendeten Reaktionsbedingungen gesichert^{29–32}. Das bedeutet aber selbstverständlich nicht, daß nicht auch andere Reaktionswege als die Sequenz **2** → **7** → **5** möglich sind. Tatsächlich liefert ja die Gasphasenpyrolyse von **2a** bei 675°C ($\tau = 0.3$ s) eine Deuteriumverteilung in [D₁]Pentafulven von D(C-6): D(C-1,4): D(C-2,3) = 2.4:1.8:1. Diese Abweichung von der nach **2** → **7** → **5** ausschließlich an den Kohlenstoffatomen 1 und 4 zu erwartenden D-Markierung ist nur durch weitere Annahmen interpretierbar, nach denen die Isomerisierung des Pentafulvens zu Benzen über Intermediate führen muß, die unter den Reaktionsbedingungen sowohl ein

intramolekulares H/D-Scrambling als auch eine Rückbildung von **5** in einem signifikanten Umfange ermöglichen. Hierfür stellen wir in den Schemata 4 und 5 zwei alternative Reaktionsfolgen zur Diskussion.

In beiden Fällen wird danach die Cycloisomerisierung durch eine für den angewendeten Temperaturbereich nicht ungewöhnliche 1,2-H(D)-Verschiebung (Acetylen-Vinyliden-Umlagerung^{9,16}) eingeleitet. Durch eine sich anschließende 1,5-C,H-Insertion wird dann das [D₁]Fulven **5a** gebildet (Schema 4), das in Analogie zu 6-alkylierten Pentafulven³² über die Stufe der tautomeren [D₁]Benzvalene zu [D₁]Benzen abreagiert (vgl. auch Lit.³³). Nach dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität ist bei der Umlagerung **5a** ⇌ **9** auch mit der Rückbildung von Kohlenwasserstoffen mit Pentafulven-Struktur zu rechnen, in denen die Deuteriummarkierung wie in **5b** und **5c** verteilt ist. Ob diese Rückbildung im untersuchten Temperaturbereich mit der Benzenbildung konkurrieren kann, ist nicht erwiesen; die entsprechenden Untersuchungen sollen mit Deuterium-markierten Fulvenen³⁴ zu gegebener Zeit nachgeholt werden.

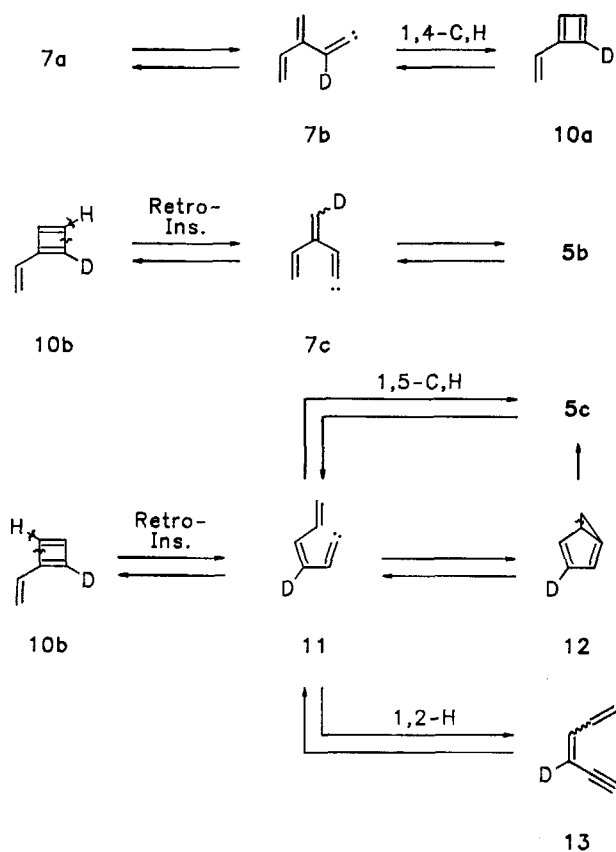
Schema 4 Deuteriuminkorporation in Fulven (**5**) über Benzvalen-Intermediate



Berücksichtigt man, daß **7a** auch mit dem Konformer **7b** im Gleichgewicht stehen kann, eröffnet sich neben der Cycloisierung von **7a** zu **5a** durch 1,5-C,H-Insertion ein weiterer Weg für eine Cyclisierung: der 1,4-C,H-Einschub von **7b** zu **10a**, einem [D₁]Intermediat mit Vinylcyclobutadien-Struktur, das außerdem noch in der valenztautomeren Form **10b** vorliegen könnte. Die Retro-Insertion von **10b** könnte dann sowohl zur Bildung des gekreuzkonjugierten Carbens **7c** als auch des linearkonjugierten Carbens **11** führen. Durch 1,5-C,H-Insertion wäre dann aus **7c** die Bildung von **5b** und

aus **11** die von **5c** erklärbar, wobei letzterenfalls der Einschub allerdings in die C,H-Bindung eines sp²-hybridisierten Kohlenstoffatoms erfolgen müßte, was nach den einleitenden Ausführungen höhere Reaktionstemperaturen erfordern müßte. In Analogie zu den in Lit.¹⁰⁾ mitgeteilten Ergebnissen ist für die Bildung von **5c** aus **11** aber auch eine [1+2]-Cycloaddition zu **12** denkbar, woraus durch C-C-Bindungsbruch sofort **5c** entstünde.

Schema 5. Deuteriuminkorporation in Fulven (**5**) über Cyclobutadien-Intermediate



Beide Reaktionswege sind bislang experimentell nicht belegt, und obwohl jeder für sich betrachtet plausibel erscheint, beinhalten sie keine völlig überzeugenden Argumente für die Ungleichverteilung des Deuteriums im [D₁]Fulven. Ein Argument gegen den zweiten Weg ist in der Beobachtung zu sehen, daß die Bildung von [4-D₁]-1,3-Hexadien-5-in (**13**) aus **2a** nur im Spurenbereich (*S* < 1) erfolgt, während dieses lineare Hexadienin nach der zweiten mechanistischen Alternative in etwa gleicher Größenordnung wie die [D₁]Fulvene anfallen sollte.

Aus 1-Ethynyl-1-cyclohexen (**6**) entstehen nach Tab. 2 grundsätzlich die gleichen Produkte wie aus **2**. Unterschiede existieren nur in quantitativer Hinsicht. In Übereinstimmung mit früheren Erfahrungen bei der Pyrolyse von Cyclohexen-Kohlenwasserstoffen³⁵⁾ steht bei der Umsetzung von **6** die Bildung von Ethen und **2** im Vordergrund. Dabei überrascht die Unabhängigkeit der Spaltgasbildung von der Reaktionstemperatur; sie ist ebenso wie die hohe Selektivität

der Ethen-Bildung als Hinweis für einen bevorzugten Zerfall von **6** im Sinne einer typischen Retro-Diels-Alder-Reaktion zu werten. Eine Überlagerung der für die thermische Umsetzung von **2** beschriebenen Reaktionen durch Radikalkettenreaktionen ist zwar unverkennbar, doch sie ist auch im Falle von **6** nicht sehr ausgeprägt.

Das überraschendste Ergebnis der Gasphasenpyrolyse der Ethynylcyclohexene ist die bei der Umsetzung von **6a** ermittelte Deuteriumverteilung im gebildeten Styren. Es entsteht mit einer Selektivität von *S*_{max} = 14 (700°C, τ = 0.3 s) gegenüber *S*_{max} = 2 aus **2** und ist monodeuteriert. Beide Beobachtungen sprechen dafür, daß das aus **6** bzw. **6a** gebildete Styren nicht durch Aufbaureaktionen von Spaltprodukten < C₈, sondern offensichtlich durch Isomerisierungsreaktionen und Dehydrierungen aus dem Kohlenstoff-Ensemble von **6** entsteht. Auf welchen Wegen die Styrenbildung allerdings erfolgt, ist derzeit völlig offen. Die auf der Grundlage der Ausführungen in Lit.¹³⁾ ermittelte integrale Verteilung der Deuteriumatome in der [D₁]Styrenfraktion aus **6a** weicht mit einem Deuteriumgehalt von 41% an C-7 signifikant von den D-Gehalten in den anderen Positionen des Styrens ab. Die Interpretation dieser Ergebnisse erfordert neue mechanistische Konzeptionen; mit den bisher bekannten Reaktionsschritten sind die Befunde nicht überzeugend zu deuten.

Über Untersuchungen zur Styrenbildung aus **6** werden wir zu gegebener Zeit berichten.

Die Arbeiten in Braunschweig wurden dankenswerter Weise durch den Fonds der Chemischen Industrie, die BASF Aktiengesellschaft und ein Graduiertenförderungsstipendium des Landes Niedersachsen für H. B. unterstützt.

Experimenteller Teil

¹H-NMR (CDCl₃ bzw. [D₈]Toluol; int. Standard HMDSO) und ²H-NMR (CHCl₃, auf Benzen geeicht); Bruker AM 250 bei 250.1 und 38.4 MHz. — GC: analytisch: Varian 1740 (45-m-Glaskapillare, OV-1) und Giede 21.3 (gepackte Säulen, Al₂O₃, PPN-1 und ODPN auf Porasil C); präparativ: Eigenbaugerät auf Basis Chromatron GCHF 18.3 (6-m-Stahlsäule, 15% SE-30 auf Chromosorb w-aw-dmcs, 80–100 mesh. — GC/MS: OV-1/HP 5985.

Ausgangsverbindungen und Testsubstanzen

2-Ethynyl-1,3-butadien (**2**) und 1-Ethynyl-1-cyclohexen (**6**) wurden nach Lit.^{1,36)} hergestellt; sie waren laut GC-Analyse und ¹H-NMR-Spektroskopie analysenrein (≥ 99%). 2-([2-D₁]Ethynyl)-1,3-butadien (**2a**) und 1-([2-D₁]Ethynyl)-1-cyclohexen (**6a**), hergestellt in 25proz. (ca. 1 g) und 60proz. Ausbeute (ca. 20 g) über die entsprechenden Natriumacetylide in flüssigem Ammoniak und anschließende Zersetzung mit D₂O, hatten einen Deuterierungsgrad von ca. 98%; ²H-NMR (CHCl₃): **2a**: δ = 2.99; **6a**: δ = 2.62. Pentafulven (**5**) wurde durch Pyrolyse von 1,5-Hexadiin gewonnen^{6,29)}. Die spektroskopischen Daten von **5** stimmten mit den Literaturangaben überein³⁷⁾. — ¹H-NMR [D₈]Toluol, HMDSO): δ = 5.44 (ps-s, 2H), 6.01 (dm, *J* = 6.4 Hz, 2H), 6.28 (dm, 2H). — Die Dimeren von **2**, **3** und **4** wurden nach Lit.²⁶⁾ durch Dimerisierung hergestellt.

Pyrolyseversuche wurden in einem elektrisch beheizten Reaktor aus Quarzglas (*l* = 50 cm, i. D. 1.25 cm) durchgeführt, wobei die effektive Pyrolysezone ca. 15 cm betrug. Die Temperaturmessung erfolgte über geeichte NiCr-Ni-Thermoelemente (Δ*T* = 2 K). Die Einbringung der zu pyrolysierenden Kohlenwasserstoffe (Einwaage

pro Versuch etwa 500 mg) erfolgte mittels Sättigertechnik durch einen Trägergasstrom (N_2 , wasser- und sauerstofffrei) über den gleichzeitig die Verweilzeit geregelt wurde. Die Temperatur der Edukt-Vorlage wurde so eingestellt, daß der Eduktpartialdruck 5 Masse-% nicht überstieg. Nach jedem Versuch wurde der Reaktor mit Luftsauerstoff ausgebrannt.

Von den Pyrolysaten wurden Gesamtproben mittels Probenahmesäulen³⁸⁾ vor Abscheidung der flüssigen Reaktionsprodukte entnommen und kapillargaschromatographisch aufgetrennt. Die flüssigen Anteile der Pyrolysate wurden bei 77 K kondensiert und anschließend durch Kap.-GC und NMR-Spektroskopie analysiert. Die Zuordnung der Peaks im Gaschromatogramm erfolgte durch Vergleich von Retentions- und NMR-Daten mit denjenigen der authentischen Verbindungen bzw. von Testgemischen sowie durch GC/MS-Kopplungen. Die Positionsanalyse der aus **2a** gebildeten monodeutierten Fulvene **5a–c** erfolgte auf der Grundlage der für das unsubstituierte Fulven charakteristischen Verschiebungen im 1H -NMR-Spektrum [$D(C-6):D(C-1,4):D(C-2,3) = 2.4:1.8:1$]. Das gebildete $[D_1]$ Styren aus $[D_1]$ -1-Ethynyl-1-cyclohexen (**6a**) wurde nach präparativ-gaschromatographischer Anreicherung des destillierten Flüssigprodukts³⁹⁾ 2H -NMR-spektroskopisch vermessen: 2H -NMR ($CHCl_3$): $\delta = 5.07$ (d, $J_{DH} = 1.7$ Hz), 5.56 (d, $J_{DH} = 2.7$ Hz), 6.54 (dd), $7.07–7.21$ (m). Die integrale Auswertung ergab eine Deuteriumverteilung von $D(C-8):D(C-7):D(C-Aromat) = 1:5.8:7.4$, wobei der Einbau des Deuteriumatoms im aromatischen Ring bevorzugt in *ortho*- und *meta*-Position erfolgt. Das $[D_1]$ Styren ist laut MS-Molekülpeakanalyse zu über 99% monodeutiert.

CAS-Registry-Nummern

2: 6929-96-0 / **6:** 931-49-7

¹⁾ H. Bader, H. Hopf, H. Jäger, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1193.

²⁾ Vgl. G. Zimmermann, F.-D. Kopinke, R. Rehm, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **7** (1985) 195.

³⁾ H. Hopf, *Chem. Ber.* **104** (1971) 95.

⁴⁾ A. Viola, J. J. Collins, N. Philipp, *Tetrahedron* **37** (1981) 3765.

⁵⁾ H. Hopf, *Angew. Chem.* **96** (1984) 947; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 948.

⁶⁾ M. Remmler, B. Ondruschka, G. Zimmermann, unveröffentlichte Ergebnisse, Leipzig 1987/88.

⁷⁾ M. Karpf, J. Huguet, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **65** (1982) 13; vgl. M. Karpf, *Angew. Chem.* **98** (1986) 413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 414.

⁸⁾ R. F. C. Brown, F. W. Eastwood, K. J. Harrington, G. L. McMullen, *Austr. J. Chem.* **27** (1974) 2393.

⁹⁾ B. Ondruschka, G. Zimmermann, M. Remmler, U. Ziegler, F.-D. Kopinke, B. Olk, M. Findeisen, *Chem. Ber.* **122** (1989) 715.

¹⁰⁾ R. F. C. Brown, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **107** (1988) 655.

¹¹⁾ M. Remmler, B. Ondruschka, B. Olk, Veröffentlichung in Vorbereitung.

¹²⁾ Selektivität $S = \text{Mol des gebildeten Produkts pro 100 Mol umgesetzt}$ Edukt.

¹³⁾ C. Wenstrup in *Investigations of Rates and Mechanisms of Reactions*, Bd. 6 (1), S. 618, J. Wiley, New York 1986.

¹⁴⁾ Vgl. z. B. U. Ziegler, G. Zimmermann, B. Ondruschka, L. E. Gusel'nikov, V. V. Volkova, L. V. Shevelkova, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **16** (1989) 87, aber auch B. Ondruschka, D. Vorwerk, U. Engelstädter, G. Zimmermann, *J. Prakt. Chem.*, im Druck.

¹⁵⁾ G. Zimmermann, B. Ondruschka, *Mitteilungsheft Chem. Gesellschaft DDR* **30** (1983) 73.

¹⁶⁾ Siehe z. B.: R. P. Duran, V. T. Amborebieta, A. J. Colussi, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 3154; *Int. J. Chem. Kinet.* **21** (1989) 847.

¹⁷⁾ W. Fehrmann, M. Hampel, W. Pritzkow, M. Röllig, *J. Prakt. Chem.* **317** (1975) 965.

¹⁸⁾ K. Kahler, W. Pritzkow, G. Zimmermann, *J. Prakt. Chem.* **318** (1976) 627.

¹⁹⁾ R. Schneider, H. Siegel, H. Hopf, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1812.

²⁰⁾ G. Zimmermann, *Wiss. Z. TH „Carl Schorlemmer“ Leuna Merseburg* **22** (1980) 511.

²¹⁾ G. S. Hammond, Ch. D. Deboer, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 899.

²²⁾ W. Brachwitz, R. Hübner, W. Pritzkow, *J. Prakt. Chem.* **317** (1975) 479; vgl.: H. Hopf, L. Eisenhuth, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 5667.

²³⁾ R. Srinivasan, A. A. Levi, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 3756.

²⁴⁾ W. v. E. Doering, M. Franck-Neumann, D. Hasselmann, R. L. Kluge, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 3833.

²⁵⁾ J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **92** (1980) 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 779.

²⁶⁾ H. Jäger, *Dissertation*, Univ. Braunschweig, 1986.

²⁷⁾ J. C. Walton, *Rev. Chem. Intermed.* **5** (1984) 249.

²⁸⁾ Traditionell werden unter den C_6H_6 -Kohlenwasserstoffen die Valenzisomeren der Summenformel $(CH)_6$ verstanden. Daß es tatsächlich insgesamt 217 C_6H_6 -Isomere gibt, wurde erstmals in der *Habilitationsschrift* von H. Hopf, Univ. Karlsruhe 1972, diskutiert; vgl.: J. E. Kent, P. J. Harman, F. O'Dwyer, *J. Phys. Chem.* **85** (1981) 2726 und H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 19. Aufl., S. 434ff., S. Hirzel Verlag, Stuttgart 1981.

²⁹⁾ J. F. Kent, A. J. Jones, *Austr. J. Chem.* **23** (1970) 1059.

³⁰⁾ B. J. Gaynor, R. G. Gilbert, K. D. King, P. J. Harman, *Austr. J. Chem.* **34** (1981) 449.

³¹⁾ R. W. Hoffmann, A. Riemann, B. Mayer, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2493.

³²⁾ G. Zimmermann, M. Remmler, B. Ondruschka, F.-D. Kopinke, B. Olk, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1855.

³³⁾ U. Burger, *Chimia* **33** (1979) 147; M. J. S. Dewar, K. M. Merz, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1976) 5146; U. Burger, Y. Mentha, P. J. Thorel, *Helv. Chim. Acta* **69** (1986) 670.

³⁴⁾ T. J. Henry, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 5103.

³⁵⁾ M. Remmler, B. Ondruschka, G. Zimmermann, unveröffentlichte Ergebnisse, Leipzig 1987/88.

³⁶⁾ Autorenkollektiv, *Organikum*, 15. Aufl., S. 560, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977.

³⁷⁾ B. A. W. Collier, M. L. Heffernan, A. J. Jones, *Austr. J. Chem.* **21** (1986) 1807.

³⁸⁾ DDR-Akademie der Wissenschaften (D. Rodewald u. a., Erf.), Dtsch. Wirtsch.-Pat. (DDR) 123 124 (1976) [*Chem. Abstr.* **88** (1978) 154915f.].

³⁹⁾ Aus 1.5 g Destillat wurden 300 mg der Styrenfraktion am präparativen Gaschromatographen abgetrennt. Die isolierte Probe bestand zu 70% aus $[D_1]$ Styren und zu 30% aus Edukt **6a**.