

Thermische Isomerisierungen, XXIII^[1]

Das Thermogramm einer C₆H₆-Chemie im Temperaturbereich von 450 bis 730°C

Gerhard Zimmermann^{*a}, Matthias Nüchter^a, Matthias Remmler^b, Matthias Findeisen^c, Henning Hopf^{*d}, Ludger Ernst^d und Cornelia Mlynek^d

Abteilung Hochtemperaturreaktionen am Institut für Technische Chemie der Universität Leipzig^a,
Permoserstraße 15, D-04303 Leipzig, Germany

UFZ – Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Sektion Sanierungsforschung^b,
Permoserstraße 15, D-04303 Leipzig, Germany

Institut für Analytische Chemie der Universität Leipzig^c,
Linnéstr. 3, D-04103 Leipzig, Germany

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig^d,
Postfach 3329, D-38023 Braunschweig, Germany

Eingegangen am 21. März 1994

Key Words: Isomerization, thermal / Radicals / D-Labeling / 1,5-Hexadiyne / Pentafulvene / Rearrangement, homoallyl

Thermal Rearrangements, XXIII^[1]. – The Thermogram of a C₆H₆ Chemistry in the Temperature Range from 450 to 730°C

The thermal isomerization of 1,5-hexadiyne (**1**) and its [1,6-D₂]-labeled derivative (**1a**) was studied in the temperature range 450–730°C and in the presence of different carrier gases (N₂, H₂, D₂, N₂/toluene). By detailed analysis (GC, GC MS, NMR) all volatile reaction products were identified and determined quantitatively by using hexafluorobenzene as an internal standard. The experimental data show clearly that

the reaction products are formed by two different routes: (i) electrocyclization leading to dimethylene cyclobutene (**3**) at temperatures up to about 600°C and (ii) radical reaction leading to benzene (**4**) and pentafulvene (**5**) at temperatures above 550°C. Cyclopentadienylmethyl radicals are supposed to be the essential radical intermediates.

1,5-Hexadiin (**1**) wird als ein in thermischen Prozessen durch Rekombination zweier Propargyl-Radikale gebildetes reaktives Intermediat diskutiert^[2]. Es ist aber auch Ausgangsverbindung einer Reaktionskaskade, bei der über eine Reihe noch nicht vollständig aufgeklärter thermischer Umlagerungen schließlich Benzol (**4**) entsteht^[3]. Nach Huntsman und Wristers^[4] wird **1** oberhalb 250°C zunächst quantitativ in 3,4-Dimethylencyclobuten (**3**) umgelagert ($E_a = 34.4 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta S = -9 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), das nach unseren früheren Untersuchungen^[5] offenbar als Ergebnis einer [3,3]-sigmatropen Reaktion über 1,2,4,5-Hexatetraen (**2**, Biallanyl) und dessen anschließende Elektrocyclisierung entsteht. Mit zunehmender Temperatur wird Pentafulven (**5**) gebildet; oberhalb 650°C gewinnt **4** die Oberhand und wird zum Hauptprodukt^[3]. Weitere Einblicke in das Reaktionsgeschehen dieser Umlagerungen wurden durch die Untersuchungen von Henry und Bergman^[6] erhalten, die die Umlagerungsreaktionen anhand der Isomerisierungsprodukte von [1,6-D₂]1,5-Hexadiin (**1a**) verfolgten. Danach liefert **1a** bei 620°C ausschließlich [3,4-D₂]Dimethylencyclobuten (**3a**), [2,3-D₂]Pentafulven (**5a**) und [D₂]Benzol (**4a**), das zu 93% aus [1,2-D₂]**4a** (*o*-**4a**), sowie dessen *meta*- (*m*-**4a**, 5%) und *para*-Isomer (*p*-**4a**, 2%) besteht (IR-spektroskopische Analyse).

Zur Erklärung der Isotopenverteilung wurde vorgeschlagen, daß aus **1a** durch Propargyl-Cope-Umlagerung^[7] zu-

nächst [3,4-D₂]1,2,4,5-Hexatetraen (**2a**) gebildet wird, dem anschließend drei Cyclisierungs-Wege offenstehen: Durch Elektrocyclisierung bildet sich **3a**, durch 1,5-Brückenschlag geht es in ein Diradikal über, das aus der carbenischen Resonanzstruktur zu **5a** reagiert, und durch 1,6-Verknüpfung soll ein 1,3-Cyclohexadien-1,4-diyll entstehen, das sich über eine Dicarben-Struktur zu *o*-**4a** stabilisiert (Schema 1).

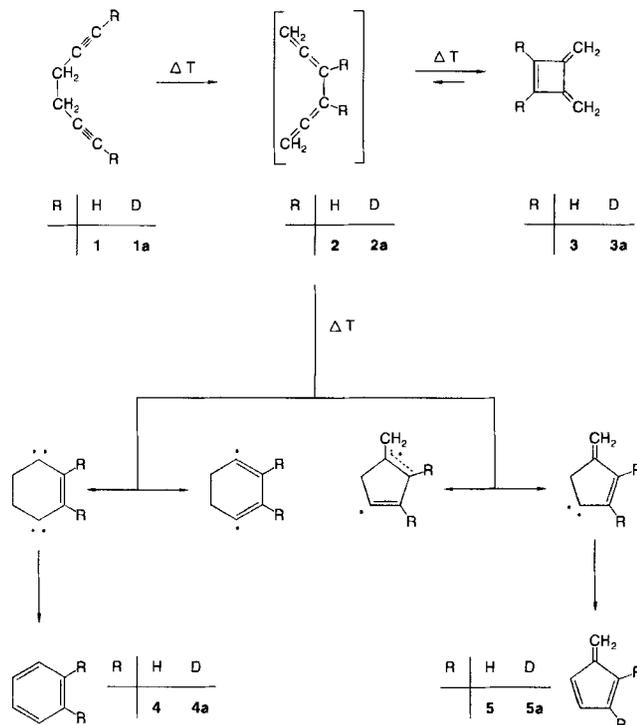
Da einerseits der zuletzt genannte Reaktionspfad die Bildung von *m*-**4a** und *p*-**4a** nicht erklärt und **5a** als Zwischenprodukt der Benzol-Bildung bei den angewendeten Temperaturen ausgeschlossen wird^[6], es andererseits aber Beispiele für die thermische Isomerisierung von Kohlenwasserstoffen mit Pentafulven-Struktur zu den entsprechenden Benzol-Derivaten bei Temperaturen um 600°C gibt^[8], haben wir versucht, diesen Widerspruch aufzuklären und durch eingehende Untersuchungen das thermische Verhalten der C₆H₆-Isomeren im Temperaturbereich zwischen 450 und 730°C herauszufinden.

Dabei haben wir berücksichtigt, daß bei hohen Temperaturen Molekülumlagerungen selbst dann von radikalischen Prozessen begleitet werden, wenn die Pyrolysereaktionen bei niedrigen Substratpartialdrücken und mit hochungesättigten, H-armen Edukten durchgeführt werden^[9]. Sie werden ausgelöst durch Radikale, die im Ergebnis von Zersetzungsreaktionen C-reicher, fester Produkte entstehen. Solche Produkte werden bei allen im Temperaturbereich

> 500°C stattfindenden endothermen Gasphasenprozessen organischer Verbindungen an der Innenoberfläche der von außen beheizten Reaktoren in mehr oder weniger signifikantem Umfang gebildet.

Es war deshalb zu untersuchen, ob und in welchem Umfang das unimolekulare Reaktionsgeschehen auf der C₆H₆-Hyperfläche von Radikalkettenprozessen begleitet wird. Aus diesem Grund haben wir sowohl die bei der Gasphasenpyrolyse von **1** im Stickstoff-, Wasserstoff- und Deuterium-Strom entstehenden Reaktionsprodukte bei Temperaturen zwischen 450 und 730°C ermittelt als auch die Umlagerungen von **1a** zwischen 500 und 730°C sorgfältig studiert.

Schema 1



Die thermische Isomerisierung von 1,5-Hexadiin (1)

1,5-Hexadiin (**1**) stand als 50proz. Lösung in *n*-Pentan (Fa. ABCR oder Fa. Alfa) zur Verfügung. Sie wurde durch Ausfrieren konzentriert und mit einem Gehalt von 92 Masse-% (Rest: *n*-Pentan) für die Pyrolysen eingesetzt. Die Pyrolysen wurden in Gegenwart eines Verdünnungsgases (VG) und von Hexafluorbenzol als innerem Standard bei niedrigen Edukt-Partialdrücken ($n_{VG}:n_1 \approx 100:1$) in einem elektrisch beheizten Laborströmungsreaktor aus Quarzglas mit Mikrodosiereinrichtung (Abb. 1) bei Verweilzeiten von ca. 0,3s durchgeführt. Die Reaktionsprodukte wurden mit flüssigem Stickstoff kondensiert, in Pentan aufgenommen und analysiert.

Die Umsetzung von **1** ist bei 450°C quantitativ. Die Ausbeute an C₆H₆-Isomeren aus **1** beträgt bei dieser Temperatur 95% und fällt bis 730°C auf 85%. Bei Temperaturen oberhalb von 600°C entstehen auch geringe Mengen Acetylen und Vinylacetylen. Da Spuren von Flüssigprodukten

mit Molmassen kleiner oder größer 78 g mol⁻¹ (Cyclopentadien, Toluol) erst ab 700°C gefunden werden, spielen Reaktionen unter Spaltung des Kohlenstoff-Gerüsts oder Aufbaureaktionen offenbar keine wesentliche Rolle. Ein Umsatz des im Eduktgemisch vorhandenen *n*-Pentans ist unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht nachweisbar. Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches in Abhängigkeit von Temperatur und Verdünnungsmittel ist in Tab. 1 sowie Abb. 2 dargestellt.

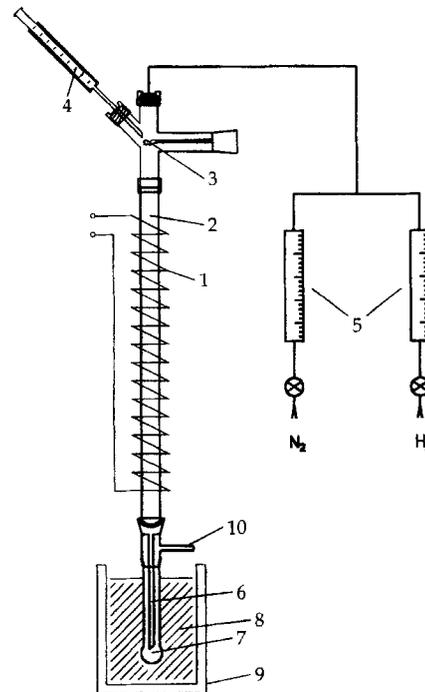


Abb. 1. Pyrolyseapparatur; 1: elektrische Heizung, 2: Reaktor, 3: Eduktverdampfer, 4: Eduktzugabespritze, 5: Gasdosiersystem, 6: Kühlfinger, 7: Flüssigproduktsammler, 8: Kühlmittel (N₂ fl.), 9: Dewar-Gefäß, 10: Auslaßsystem für Spalt- und Verdünnungsgas

Neben **3**, **4** und **5** wird nur 1,3-Hexadien-5-in (**6**, *cis/trans*-Isomerengemisch) als weiteres C₆H₆-Isomeres gebildet, dessen Maximum (9 Masse-%, bez. auf **1**) bei etwa 580°C liegt und das oberhalb 670°C nicht mehr nachweisbar ist. Die Bildung von **6** wurde bei der thermischen Umwandlung von **1** in **3**, **4** und **5** erstmals gefunden. Es wurde durch Vergleich seiner Retentionsdaten und IR-Spektren mit denen authentischer Verbindungen identifiziert^[10].

Wird die Pyrolyse von **1** im Wasserstoff-Strom durchgeführt, entstehen die gleichen Isomerisierungsprodukte wie bei der Thermolyse im Stickstoff-Strom. Oberhalb 590/610°C wird die Umwandlung von **5** in **4** aber signifikant beschleunigt; **5** erreicht im Stickstoff-Strom bei etwa 630°C mit Anteilen von ca. 70% sein Maximum, das im Wasserstoff-Strom nur noch 62% beträgt und bereits bei 620°C durchlaufen wird. Eine derartige Beeinflussung durch Wasserstoff wurde weder für die Umwandlung von **3** in **5** noch von **6** in **4**^[11] beobachtet.

Verwendet man bei der Pyrolyse von **1** anstelle von Wasserstoff Deuterium, so werden bei Temperaturen ab 590°C

anteilig [D₁]-5 und deuterierte Benzole gebildet, deren D-Gehalte mittels GC-MS bestimmt wurden (Tab. 2 und 3).

Tab. 1. Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Produktbildung bei der Pyrolyse von 1 im Wasserstoff- und Stickstoff-Strom^[a]; Angaben in Masse-% (Strömungsreaktor: V_R = 13 ml, l = 250 mm; τ = 0.3 s; n_{N₂(H₂):n₁ ≈ 100)}

Temp. [°C]	Produkte							
	Bismethylen- cyclobuten (3)		Fulven (5)		Benzol (4)		1,3-Hexa- dien-5-in (6, c/t)	
	H ₂	N ₂	H ₂	N ₂	H ₂	N ₂	H ₂	N ₂
450	98	98	1	1	-	-	tr ^[b]	tr.
470	97	97	2	2	-	-	tr.	tr.
490	94	95	4	4	tr.	tr.	tr.	tr.
510	88	87	7	8	1	1	2	3
530	74	74	17	18	2	2	4	5
550	60	60	26	27	4	4	6	7
570	33	33	48	48	7	7	8	9
590	17	18	53	53	13	13	9	9
610	7	6	63	71	24	23	7	7
630	tr.	tr.	60	69	29	26	1	3
650	-	-	58	66	37	29	tr.	1
670	-	-	48	59	46	35	-	tr.
690	-	-	29	53	66	41	-	-
710	-	-	11	47	86	47	-	-
730	-	-	3	40	95	54	-	-

[a] Entsprechende Werte gelten auch für die Pyrolysen von 1a. –
[b] tr. = Spuren (<1 Masse-%).

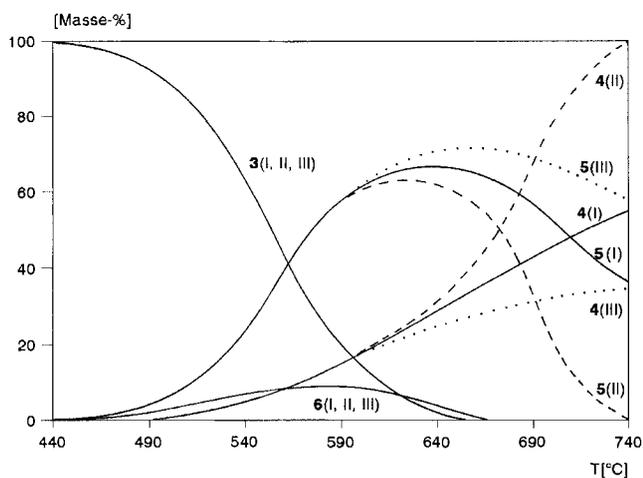


Abb. 2. Abhängigkeit der Pyrolyseproduktbildung im Stickstoff- und Wasserstoff-Strom von der Reaktionstemperatur (Bedingungen: s. Tab. 1); (I): Untersuchungen in N₂; (II): Untersuchungen in H₂; (III): Untersuchungen in N₂/Toluol

Tab. 2. Prozentuale Zusammensetzung der Benzol-Fraktion bei Pyrolyse von 1 im Deuterium-Strom (Bestimmung durch GC-MS); Bedingungen: siehe Tab. 1

Temp. [°C]	[D ₀]Benzol	[D ₁]Benzol	[D ₂]Benzol	[D ₃]Benzol
570	97	3	-	-
590	95	5	-	-
630	81	18.5	0.5	-
670	61	38	1	1
710	30	62	7	1

Tab. 3. Prozentuale Zusammensetzung der Fulven-Fraktion bei Pyrolyse von 1 im Deuterium-Strom (Bestimmung durch GC-MS); Bedingungen: siehe Tab. 1

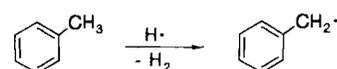
Temp. [°C]	[D ₀]Fulven	[D ₁]Fulven
530	100	-
570	100	-
590	98	2
630	96	4
670	88	12
710	39	61

Ein D-Einbau in 3 kann ausgeschlossen, der in 6 konnte nicht nachgewiesen werden. Die Abhängigkeiten der für die Benzol-Fraktion ermittelten Gehalte an [D₁]-, [D₂]- und [D₃]Benzol von der Reaktionstemperatur sind in Tab. 2 ausgewiesen.

Bei 710°C besteht die gebildete Benzol-Fraktion zu 30% aus 4, zu 62% aus Mono-, zu 7% aus Di- und zu ca. 1% aus Trideuteriobenzol. An Hand von Vergleichspyrolysen mit einem 9:1-Gemisch aus 4 und *n*-Pentan im Deuterium-Strom läßt sich abschätzen, daß etwa 40% der deuterierten Benzole durch direkten D-Eintausch in vorhandenes 4 gebildet werden. Bis zu 60% der deuterierten Benzole werden offenbar über radikalische Spezies gebildet, die aus der D-Addition an 5 resultieren. In der Pentafulven-Fraktion ist nur [D₁]-5 neben [D₀]-5 nachweisbar. Mit zunehmender Reaktionstemperatur steigt der Anteil von [D₁]-5 in der Pentafulven-Fraktion bei gleichzeitigem signifikantem Rückgang des Gesamtanteils von Pentafulven an. Zur Positionsbestimmung der in 5 eingebauten Deuterium-Atome wurden 100 µl 1 bei 710°C im Deuterium-Strom pyrolysiert, das flüssige Pyrolysat (4:1-Gemisch aus 4 und 5) in 300 µl [D]Chloroform gelöst und davon das ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen. Die Auswertung ergab drei Signale für 5 bei δ = 6.59, 6.30 und 5.90, die den Positionen C-1/C-4, C-2/C-3 und C-6 zuzuordnen sind. Das Integralverhältnis für die H-Atome in diesen Positionen beträgt 20:19:24 (C-1/C-4: C-2/C-3: C-6). Bei ausschließlicher Besetzung aller Positionen mit H-Atomen wäre ein Integralverhältnis von 1:1:1 zu erwarten. Aus der Abweichung von diesem Verhältnis und dem massenspektrometrisch ermittelten D-Gehalt der Pentafulven-Fraktion von 13.7% kann man den D-Anteil in den einzelnen Positionen errechnen. Danach entfallen ca. 43% der eingebauten Deuterium-Atome auf die Positionen C-1 und C-4, ca. 45% auf C-2 und C-3 sowie ca. 12% auf C-6.

Eine entgegengesetzte Beeinflussung der Isomerisierung von 5 zu 4, wie sie bei Verwendung von Wasserstoff beobachtet wurde, sollte von Verbindungen ausgehen, die mit kettenträgenden Radikalen unter Bildung reaktionsträger resonanzstabilisierter Radikale reagieren können. Ein solches Verhalten ist von Alkylaromaten bekannt (vgl. z. B. Schema 2)^[12].

Schema 2



Wir haben deshalb dem als Verdünnungsgas verwendeten Stickstoff 5% Toluol zugesetzt und auch unter diesen Bedingungen die Abhängigkeit der C₆H₆-Isomerenbildung aus **1** von der Reaktionstemperatur untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 2 denen gegenübergestellt, die in Gegenwart von reinem Stickstoff oder reinem Wasserstoff erhalten wurden. Die Zugabe von Toluol verzögert nicht nur die Umwandlung von **5** zu **4**, sie führt auch zu einer Erhöhung des Maximums der Bildung von **5** auf 73% (650°C).

Die thermische Isomerisierung von [1,6-D₂]1,5-Hexadiin (**1a**)

Aufgrund der bei der Pyrolyse von **1a** im Bereich höherer Temperaturen zu erwartenden Überlagerung der thermisch initiierten unimolekularen Isomerisierung^[6] durch Radikalkettenreaktionen^[9] haben wir **1a** hergestellt (GC-Reinheit: 92%, Rest *n*-Pentan; D-Gehalt > 98% laut ¹H-NMR bez. auf 1,5-Hexadiin – s. Exp. Teil) und pyrolysiert. Die Pyrolysereaktionen wurden in der für **1** beschriebenen Weise im Temperaturbereich zwischen 500 und 730°C bei Verweilzeiten um 0,3 s im Stickstoff-Strom untersucht. Die Verteilung der C₆H₄D₂-Spezies im flüssigen Pyrolysat entspricht derjenigen, die in Tab. 1 für die undeuterierten C₆H₆-Isomeren angegeben worden ist. Die Deuterium-Positionen von **3a** und **5a** (s. Schema 1) bleiben dabei über den gesamten Temperaturbereich innerhalb der Fehlergrenze der Analysenmethode (¹H- und ²H-NMR, Entkopplungsexperimente) nahezu unverändert. Die Bestimmung der D-Positionen in [D₂]6 steht noch aus^[11].

Wegen der besonderen Bedeutung der Isotopenverteilung wurde auf die Bestimmung der einzelnen [D₂]Benzole besondere Sorgfalt verwandt. Zunächst wurden nach Literaturvorschriften^[6,13,14] die drei isomeren Dideuteriobenzole hergestellt und die ¹³C-NMR-Spektren mit guter digitaler Auflösung vermessen (s. Exp. Teil). Die daraus gewonnenen Kenntnisse über Aufspaltungsmuster und Isotopeneffekte auf die chemische Verschiebung erlaubten die Zuordnung der Signale in den NMR-Spektren des Gemisches, bei deren Registrierung die Aufnahmebedingungen auf möglichst quantitative Wiedergabe der Zusammensetzung optimiert wurden.

Während bei 620°C die Ergebnisse von Henry und Bergman^[6] bestätigt wurden, wird bei Temperaturen oberhalb 660°C eine deutlich andere Zusammensetzung der Benzol-Fraktion beobachtet: *m*- und *p*-**4a** nehmen mit steigender Reaktionstemperatur zu Lasten von *o*-**4a** zu. Die bei 700°C erhaltene [D₂]-Benzol-Fraktion besteht nach ¹³C-NMR-Analyse zu 70 ± 2% aus *o*-**4a**, zu 25 ± 3% aus *m*-**4a** und zu 5 ± 2% aus *p*-**4a**. Parallel dazu steigt der Gehalt an [D₁]4 von 5% bei 620°C über 22% bei 700°C auf ca. 35% der Gesamtfraktion aller Benzole bei 730°C an.

Diskussion

Die mechanistische Interpretation der Gesamtheit aller in dieser Arbeit mitgeteilten experimentellen Befunde aus der Gasphasenpyrolyse von **1** und **1a** ist schwierig, und sie ist auf der Grundlage eines einheitlichen mechanistischen Konzeptes nicht möglich.

Der Nachweis von Produkten größer oder kleiner C₆, die Beeinflussung des Reaktionsgeschehens durch unterschiedliche Trägergase sowie durch die Anwesenheit von Toluol sind unübersehbare Hinweise, daß neben Molekümlagerungen auch Radikalreaktionen stattfinden.

Die von uns ermittelte Zusammensetzung der bei 620°C erhaltenen C₆H₆-Isomerisierungsgemische aus **1** und **1a** stimmen im wesentlichen mit den Ergebnissen überein, die Henry und Bergman^[6] bei der Pyrolyse von **1a** erhalten haben. Eine Ausnahme stellt lediglich die Bildung von **6** und [D₂]6 dar. Über dessen Anwesenheit in Pyrolysaten aus **1** und **1a** wurde bisher nicht berichtet. Von großer Bedeutung für die mechanistische Interpretation des Isomerisierungsgeschehens sind unsere Beobachtungen, daß (i) die Zusammensetzung von aus **1a** gebildetem Benzol von der Reaktionstemperatur abhängig ist und der Gehalt an [D₁]4 mit der Reaktionstemperatur ansteigt, (ii) die Zusammensetzung der C₆H₆-Isomeren bei Temperaturen unter 600°C weder von der Art der verwendeten Trägergase abhängig ist noch durch die Anwesenheit von Toluol beeinflusst wird (Abb. 2), (iii) oberhalb 620°C die im Stickstoff-Strom beobachtete Isomerisierung von **5** zu **4** durch die Anwesenheit von Toluol stark verzögert, im Wasserstoff-Strom aber stark beschleunigt wird (Abb. 2), (iv) bei der Pyrolyse von **1** im Deuterium-Strom oberhalb 590°C D-Atome in **5** und **4** eingebaut werden, wobei bei 710°C die D-Inkorporation in Benzol zu ca. 40% aus der Reaktion von D-Atomen mit bereits gebildetem Benzol erfolgt, während etwa 60% über radikalische Spezies entstehen, die durch D-Addition an **5** gebildet werden, und (v) bei den Pyrolysen von **1** im Deuterium-Strom weder dideuteriertes **5** noch deuteriertes **3** und **6** oberhalb der Nachweisgrenze der Methode entstehen.

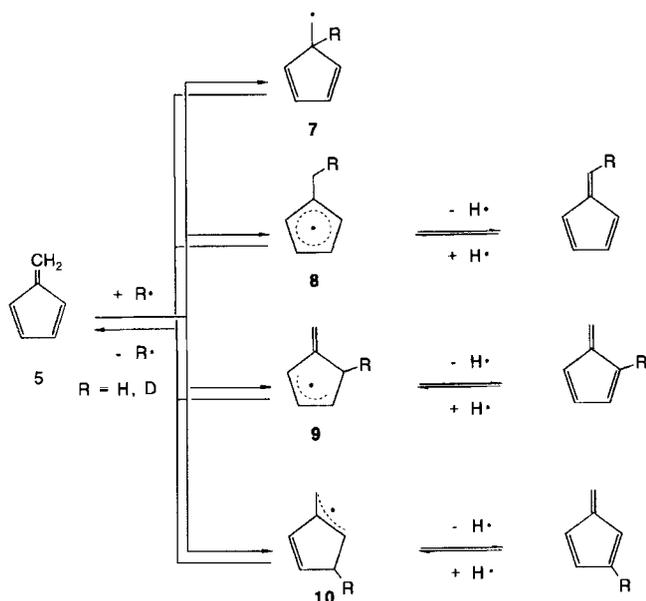
Aus der Gesamtheit dieser Befunde schließen wir, daß die Reaktionskaskaden **1** → **2** → **3** und **1** → ... → **6** offenbar vollständig und die von **1** → ... → **5** nahezu ausschließlich über Molekümlagerungen erfolgen und daß (in Übereinstimmung mit bisher unveröffentlichten Ergebnissen^[9]) beginnend ab etwa 500°C Radikalprozesse zunehmend an Bedeutung gewinnen, die oberhalb 620/630°C das Reaktionsgeschehen kontrollieren. Die dafür erforderlichen Radikale stammen offensichtlich aus der destruktiven Adsorption von Edukt-, Intermediat- und Produktmolekülen an den von außen beheizten Reaktorwänden.

Im Stickstoff-Strom werden weder Art noch Konzentration dieser Radikale durch das Trägergas beeinflusst. In Gegenwart von Toluol kommt es zu einer Umwandlung der reaktiven Kettenträgerradikale in reaktionsträgere Benzyl-Radikale, im Wasserstoff-Strom findet neben einer Umwandlung der aus der destruktiven Adsorption stammenden Radikale in reaktive H-Atome eine zusätzliche Bereitstellung von H-Atomen aus der Eigendissoziation von H₂ statt.

Die Bildung von **4** aus **5** sollte danach im wesentlichen über Radikale verlaufen, die von **5** ableitbar sind (Schema 3).

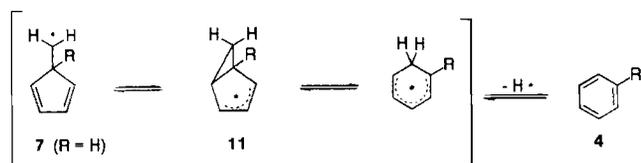
Die Radikaladdition ist an allen Positionen von **5** möglich, doch führt nur die in 5-Stellung zu den für die Benzolbildung wichtigen Homoallyl-Radikalen **7**. Die anderen

Scheme 3



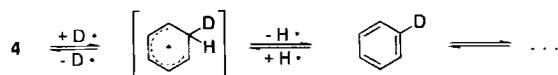
Radikale stabilisieren sich vorzugsweise durch homolytische $\beta(\text{C}-\text{H})$ -Spaltung unter Rückbildung von **5**, was im Falle $\text{R} = \text{D}$ zu $[\text{D}_1]\mathbf{5}$ führt. Für die Benzol-Bildung werden Homoallyl-Umlagerungen^[15,16] des Cyclopentadienylmethyl-Radikals **7** zu Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Radikalen **11**, deren „walk“-Umlagerungen^[17] und Weiterreaktion zu den entsprechenden 1,3-Cyclohexadienyl-Radikalen verantwortlich gemacht (Schema 4).

Scheme 4



Die Bildung von deuteriertem **4** bei der Pyrolyse von **1** im Deuterium-Strom ist allerdings nicht auf Reaktionen über das Homoallyl-Radikal **7** beschränkt. Sie erfolgt auch parallel dazu durch Addition von D-Atomen an bereits gebildetes **4** (Schema 5).

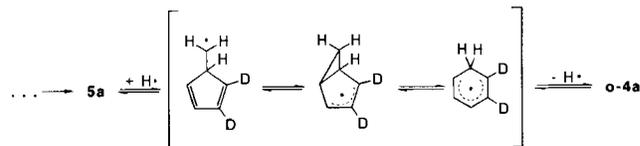
Scheme 5



Eine überzeugende mechanistische Interpretation der Bildung von 1,3-Hexadien-5-in (**6**) und dessen Weiterreaktion zu **4** ist auf der Grundlage der bisher vorliegenden Befunde nicht möglich. Sie sind Gegenstand einer weiterführenden Arbeit^[11]. Zur Interpretation der Entstehung der $[\text{D}_2]$ Benzole **4a** aus **1a** bietet der Reaktionsverlauf über Homoallyl- und Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Radikale allein (vgl. Schema 4) keine hinreichende Erklärung. Nach Schema 6 wäre danach selbst unter Berücksichtigung der „walk“-Umlagerung^[17]

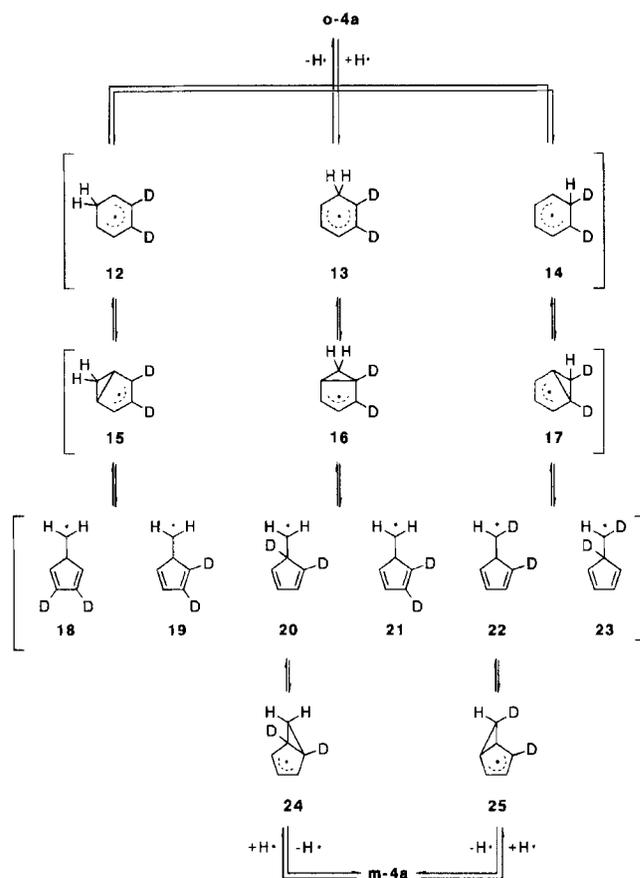
der entstehenden Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Radikale nur die Bildung von *o*-**4a** zu erwarten.

Schema 6



Wir ziehen deshalb in Übereinstimmung mit dem nachgewiesenen D-Einbau in **4** bei der Pyrolyse im Deuterium-Strom eine nachträgliche, anteilige Isomerisierung des primär gebildeten *o*-**4a** nach Schema 7 in Betracht. Sie sollte durch H-Addition eingeleitet werden, bei der zunächst die Bildung von drei isomeren $[\text{D}_2]$ Cyclohexadienyl-Radikalen **12–14** zu erwarten ist.

Schema 7



Läßt man eine transannulare Homoallyl-Umlagerung von **12–14** zu den Allyl-stabilisierten Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Radikalen **15–17** zu, sind daraus durch $\beta(\text{C}-\text{C})$ -Spaltung sechs $[\text{D}_2]$ Cyclopentadienylmethyl-Radikale **18–23** denkbar, die durch abermalige Homoallyl-Umlagerung über **24**, **25** und C-C-Brückenspaltung die Bildung von *m*-**4a** erklären würden. Die Bildung von *p*-**4a** aus *m*-**4a** sollte über eine analoge Reaktionskaskade erfolgen. Alle Isomerisierungen sind von $\beta(\text{C}-\text{D})$ -Spaltungen aus geminal H,D-substituierten Cyclohexadienyl-Radikalen begleitet; sie erklären die D-Abreicherung aus $[\text{D}_2]$ Benzolen. Zur

Überprüfung dieser Hypothese wird gegenwärtig die Isomerisierungsreaktion von *p*-**4a** untersucht. Die bisher vorliegenden Ergebnisse stützen diese Annahmen^[18].

Wir danken der Volkswagenstiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

NMR: Bruker AM 250: ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, int. HMDSO), ²H-NMR (38.4 MHz, CHCl₃); Varian UNITY 400 bzw. Bruker AM-400: ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃/CD₂Cl₂, inverse gated decoupling, *d*₁ relaxation delay = 290 s, acquisition time = 10.2 s). – GC, analytisch: HP 5890 Serie II/Chrompack CP 9001 [FID, N₂; Säule 1: Quarz, PS 255, 30 m × 0.32 mm × 1.0 μm, 35°C (5 min), 10 K/min, 200°C (10 min); Säule 2: Quarz, CP WAX 52, 50 m × 0.2 mm × 0.2 μm, 35°C (1 min), 10 K/min, 200°C (10 min)]. – GC, präparativ: Eigenbaugerät auf Basis GCHF 18.3 (WLD, N₂, 6 m × 8 mm-Stahlsäule, SE 30, 60°C). – GC-MS: HP 5890 Serie II [He, Quarz, CP WAX 52, 50 m × 0.2 mm × 0.2 μm, 35°C (1 min), 10 K/min, 200°C (10 min)], HP 5971A. – GC-FTIR: HP 5890 Serie II [He, Quarz, SP 255, 30 m × 0.32 mm × 1.0 μm, 35°C (5 min), 10 K/min, 200°C (10 min)].

Durchführung der Pyrolysen: Die Pyrolyseversuche wurden in einem senkrecht angeordneten, elektrisch beheizten Rohrreaktor aus Quarzglas (*l* = 50 cm, *d*_i = 0.8 cm) durchgeführt (siehe Abb. 1). Die Länge der effektiven Reaktionszone beträgt 25 cm (*V*_R = 13 ml). Zur Temperaturmessung wurden geeichte Ni-CrNi-Mantelthermoelemente ($\Delta T = 2$ K) genutzt. Die zu pyrolysierenden Kohlenwasserstoffe (jeweils 10 μl bzw. 100 μl pro Versuch) wurden mittels Mikroliterspritze durch ein Septum direkt in die im Trägergasstrom befindliche austauschbare Eduktvorlage dosiert. Die Verdampfung erfolgte bei 20°C durch Überleiten des Trägergases (TG) über das Edukt (ED). Die Verweilzeit wurde durch den Trägergasstrom geregelt und betrug in allen Versuchen ca. 0.3 s. Bei Pyrolysezeiten von etwa 5 min für 10 μl Edukt beträgt das durchschnittliche molare Verhältnis von *n*_{TG}:*n*_{ED} etwa 100:1. – Die Pyrolysedaten wurden in einer Tiefkühlvorlage (flüssiger Stickstoff) kondensiert und mit Lösungsmittel (200 μl *n*-Pentan bei 10 μl Edukt für KGC-Analysen, 500 μl CDCl₃ bzw. CD₂Cl₂ bei 100 μl Edukt für NMR-Analysen) kalt aufgenommen.

Auswertung der Messungen: Die Signale der Gaschromatographie wurden durch Vergleich der Retentionsdaten an zwei unterschiedlichen Kapillarsäulen (s.o.), durch Vergleich der Retentionsdaten von authentischen Verbindungen oder von Testgemischen und durch GC-MS- und GC-FTIR-Kopplung identifiziert. Die quantitative Bestimmung der Reaktionsprodukte erfolgte durch Zugabe von Hexafluorbenzol als innerem Standard. – Die Positionsanalyse von [D₁]**5** erfolgte durch Vergleich der Integrale der ¹H-NMR-Signale des Gemisches von [D₀]- und [D₁]**5** mit den Integralen der ¹H-NMR-Signale von undeutertem **5** unter Einbeziehung der MS-Analyse des Gemisches. – Der Gehalt der Produkte an [D₁]-, [D₂]- und [D₃]**4** aus den Pyrolysen im Deuterium-Strom wurde über ein Gleichungssystem unter Verwendung der Verhältnisse der MS-Signale *m/z* = 76 bis 82 der Benzol-Fraktion bei Nutzung von [D₀]**4**, [D₁]**4** und [1,4-D₂]**4a** als Eichsubstanzen ermittelt. Das Gleichungssystem besteht aus fünf Gleichungen für vier Unbekannte und gestattet somit über die letzte Gleichung eine Fehlerabschätzung. Der rechnerische Fehler für unser System beträgt höchstens drei Prozent des Absolutwertes. – Die Zusammensetzung von **4a** aus Pyrolysen von **1a** wurde durch ¹³C-NMR-Spektroskopie ermittelt. Durch Synthese und Vermessung der drei [D₂]Benzole als Testsubstanzen ist es möglich, die Signallagen und Integraldaten der Einzelsignale im Gemisch zu bestimmen. Das Gleichungs-

system aus sechs Gleichungen mit fünf Unbekannten erlaubt die Bestimmung der Gehalte für alle [D₂]Benzole und für [D₁]**4**.

Eingesetzte Substanzen und Testgemische: 1,5-Hexadiin (**1**, 50% in Pentan, ABCR oder Alfa) wurde durch Ausfrieren auf 92% konzentriert (Rest: *n*-Pentan). [D₁]Benzol ([D₁]**4**, 95% D) wurde freundlicherweise von der Fa. Deuchem zur Verfügung gestellt. [1,4-D₂]Benzol (*p*-**4a**, 98% D) war Produkt der Fa. Promochem. 1,3-Hexadien-5-in (*cis/trans*-**6**) wurde durch Isomerisierung von **1** in *tert*-Butylalkohol/Kalium-*tert*-butoxid nach Lit.^[10] gewonnen und durch präparative Gaschromatographie gereinigt. Ausbeute: 70% bez. auf **1**; Gehalt: 92%; Rest: Toluol^[11]. – [1,6-D₂]-1,5-Hexadiin (**1a**): Zu 2 g (25 mmol) **1** gibt man 4 g (250 mmol) Deuteriumoxid (99.8%, Deuchem) und eine Spatelspitze Kaliumcarbonat (wasserfrei). Nach 24stdg. Rühren bei Raumtemperatur werden die Phasen getrennt. Die organische Phase wird auf die gleiche Art und Weise noch zweimal behandelt. Nach Trocknen (Magnesiumsulfat) liegt der D-Gehalt über 96%. Im ¹H-NMR-Spektrum sind keine Signale von acetylenischen Protonen nachweisbar. Isomerisierungsreaktionen finden nicht statt. Die Ausbeute liegt bei 82% bez. auf eingesetztes **1**. – [1,2-D₂]Benzol (*o*-**4a**): Ein Gemisch aus 10.15 g (43 mmol) 1,2-Dibrombenzol, 9.10 g (139 mmol) Zink-Staub, 9.61 g (157.5 mmol) [O-D₁]Essigsäure und 24.6 g (1228 mmol) D₂O wird 23 h unter Rückfluß erhitzt. Die Produkte werden direkt aus dem Reaktionsgemisch über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. 1. Fraktion: 80 mg (Sdp. ca. 80°C) Gemisch aus *o*-**4a** und wenig [2-D]Brombenzol (¹³C-NMR-Analyse); 2. Fraktion: 3.9 g (Sdp. ca. 80–105°C) Gemisch aus Edukt und [2-D]Brombenzol (¹³C-NMR-Analyse). – [1,3-D₂]Benzol (*m*-**4a**): Zu einer Grignard-Lösung aus 8.2 g (0.34 mol) Magnesium und 84.9 g (0.36 mol) 1,3-Dibrombenzol in 100 ml Diethylether gibt man unter Eiskühlung 30 ml (1.66 mol) Deuteriumoxid. Es wird 5 h bei Raumtemperatur gerührt, die Phasen werden getrennt, und die organische Phase wird fünfmal mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Nach Trocknen mit Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand fraktioniert; 1.62 g Gemisch aus *m*-**4a** und [D₁]Benzol (¹³C-NMR-Analyse).

- [1] Teil XXII: H. Hopf, U. Hamann, G. Zimmermann, M. Remmler, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 959–963.
 [2] [2a] S. D. Thomas, F. Communal, P. R. Westmoreland, *Prepr. Pap. - Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* **1991**, *36*(4), 1448–1455. – [2b] C. F. Melius, J. A. Miller, E. M. Evleth, *Symp. (Int.) Combust., [Proc.]* **1992**, *24th*, 621–627. – [2c] U. Alkemade, K. H. Homann, *Z. Phys. Chem. (Munich)* **1989**, *161*, 19–34.
 [3] [3a] W. D. Huntsman, H. J. Wristers, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3308–3309. – [3b] M. L. Heffernan, A. J. Jones, *Chem. Commun.* **1966**, 120. – [3c] B. A. W. Collier, M. L. Heffernan, A. J. Jones, *Aust. J. Chem.* **1968**, *21*, 1807–1826. – [3d] J. E. Kent, A. J. Jones, *Aust. J. Chem.* **1970**, *23*, 1059–1062. – [3e] B. J. Gaynor, R. G. Gilbert, K. D. King, P. J. Harman, *Aust. J. Chem.* **1981**, *34*, 449–452.
 [4] W. D. Huntsman, H. J. Wristers, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 342–347.
 [5] H. Hopf, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 1499–1506.
 [6] T. J. Henry, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5103–5105.
 [7] H. Hopf, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3571–3574.
 [8] G. Zimmermann, M. Remmler, B. Ondruschka, F.-D. Kopinke, B. Olk, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1855–1860.
 [9] G. Zimmermann, J. Hofmann, W. Zychlinski, M. Nüchter, unveröffentlichte Ergebnisse, Leipzig, **1993**.
 [10] H. Hopf, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 3087–3095.
 [11] U. Nüchter, geplante Dissertation, Universität Leipzig, **1995**.

- [12] [12a] J. A. Kerr, *Chem. Rev.* **1966**, *66*, 465–500. – [12b] J. A. Kerr, M. J. Parsonage, *Evaluated Kinetic Data on Gas Phase Addition Reactions: Reactions of Atoms and Radicals with Alkenes, Alkynes and Aromatic Compounds*, Butterworths, London, **1976**, S. 50 (s. dort zit. Lit.).
- [13] B. Bak, *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 797–798.
- [14] M. Tashiro, G. Fukuzo, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 835–838.
- [15] A. L. J. Beckwith, K. U. Ingold in *Rearrangements in ground and excited states* (Ed.: P. de Mayo), Academic Press, New York, **1980**, Bd. 1, S. 161.
- [16] [16a] F.-D. Kopinke, G. Zimmermann, G. Bach, B. Ondruschka, *Int. J. Chem. Kin.* **1986**, *18*, 159–163. – [16b] G. Bach, W. Zychlinski, F.-D. Kopinke, G. Zimmermann, *J. Prakt. Chem.* **1988**, *330*, 677–682.
- [17] [17a] R. Sustmann, F. Lübke, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3316–3324. – [17b] H.-G. Korth, R. Sustmann, W. Sickling, F.-G. Klärner, H. I. Tashonsch, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1917–1927.
- [18] M. Nüchter, G. Zimmermann, H. Hopf, *Ergebnisse z. Zt. laufender Untersuchungen*, Leipzig, **1994**.

[112/94]