

229. Butatrien durch Thermolyse von Propiolsäure-(2-propinyl)ester

von Vanda Bilinski¹⁾ und André S. Dreiding*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich-Irchel,
Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

und Hans Hollenstein

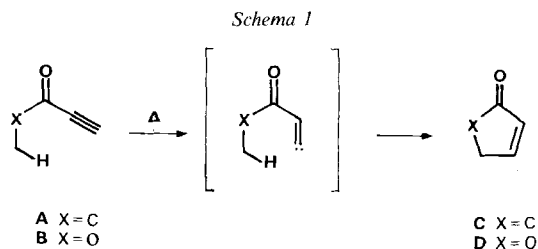
Laboratorium für Physikalische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich,
Universitätsstrasse 22, CH-8092 Zürich

(3.VIII.83)

Summary

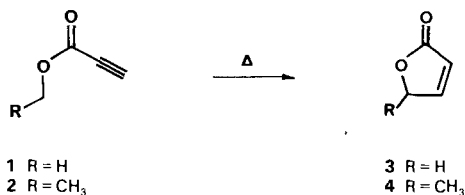
Flow thermolysis of 2-propynyl propiolate (**5**) at 580° afforded butatriene (**6**) (ca. 50%) and, as by-products, 4-methylene-2-cyclobuten-1-one (**7**), 2-ethynylpropenal (**8**), 1-penten-4-yn-3-one (**9**), 4-penten-2-ynal (**10**) (total ca. 10%), along with some propynal, acetylene, CO₂ and CO. In the same way, propiolic acid (1, 1-D₂)-2-propynyl propiolate (**11**) led to (1, 1-D₂)-butatriene (**12**) and a little 4-((D₂)methylene)-2-cyclobuten-1-one (**13**). A mechanism is proposed for the transformation of **5** into **6** and of **11** into **12**, which also accounts for the formation of **7**, **8**, **9** and **10**, as well as **13**. The position of one of the published ¹³C-NMR signals of butatriene (**6**) must be revised. Thermolysis of methyl-(**1**) and ethyl propiolate (**2**) resulted in small yields of 2-buten-4-olide (**3**) and 2-penten-4-olide (**4**).

Auf der Suche nach Analogien zur α -Alkinon-Cyclisierung (**A** \rightarrow **C**) [1] befassten wir uns mit der thermischen Umlagerung von Propiolsäureestern (**B** \rightarrow **D**) (Schema 1). Während aus Propiolsäure-methyl- (**1**) und -äthylester (**2**) bei 600°, wie erwartet, Lactone **3** bzw. **4** (Schema 2), allerdings in nur 6% bzw. 8% Ausbeuten entstanden (s. *Exper. Teil*), nahm die Reaktion von Propiolsäure-(2-propinyl)ester (**5**) [2] einen anderen Verlauf.



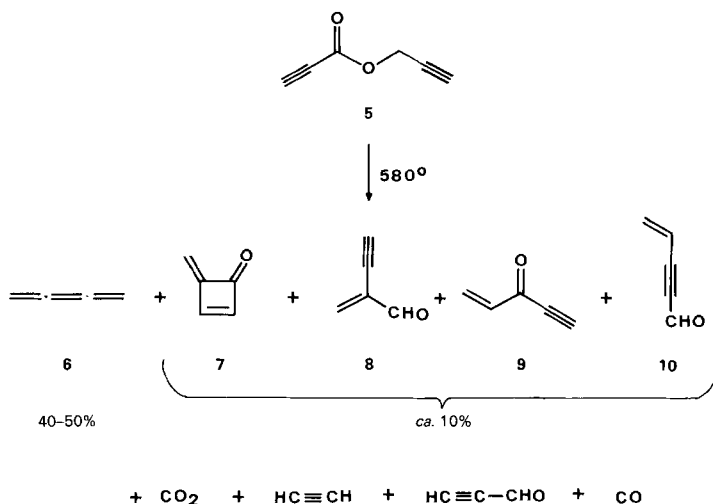
¹⁾ Teilweise vorgetragen an der Versammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Bern am 15. Oktober, 1982.

Schema 2



1. Thermolysen von 5. – Thermolyse nach [1] von **5** im N₂-Strom durch ein Quarzrohr bei 580° und 12 Torr ergab Butatrien (**6**, 40–50% [3–6]), vier Nebenprodukte (abgeschätzt total 10%), nämlich **7** [7], **8**, **9** [8], und **10** [9] [10], sowie Propinal, Acetylen, CO₂ und CO (s. *Schema 3*). Die Ausbeuten an **6–10** wurden mittels ¹H-NMR-Spektroskopie mit einem internen Standard abgeschätzt und diejenige von **6** durch Bromierung zu 1,2,3,4-Tetrabrom-2-buten bestätigt. Sofortige Umkondensation des

Schema 3



leicht oligomerisierbaren (vgl. [3] [11]) Thermolysats bei –50° und 2 Torr lieferte ¹H-NMR-reines **6**.

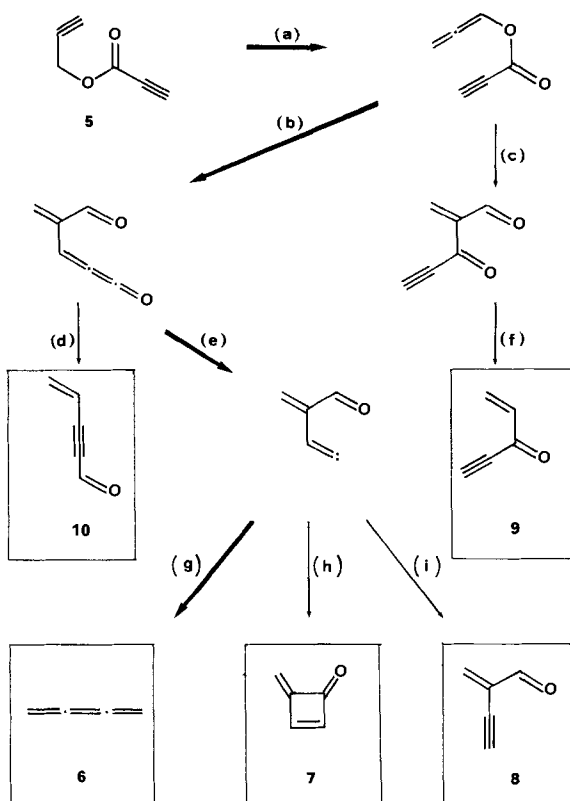
Das so hergestellte **6** wurde durch seine in der Gasphase gemessenen IR-Absorptionen (vgl. [3] [12]) und durch sein ¹H-NMR-Singulett bei $\delta = 5,30$ ppm (vgl. [13] [14]) identifiziert. Im ¹³C-NMR-Spektrum einer CDCl₃-Lösung von **6** fanden wir das Signal für C(2) und C(3) bei $\delta = 170,3$, dasjenige für C(1) und C(4) bei $\delta = 96,4$ ppm²⁾. In

²⁾ Dieselben zwei ¹³C-NMR-Signale fanden wir auch in **6**, das nach [3] und nach [4] hergestellt worden war. Über eine detaillierte Analyse der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **6** wird in einer anderen Arbeit berichtet [15].

[16] sind die Signale von **6** ($\text{CCl}_4/(\text{D}_6)$ Aceton) bei $\delta = 171,1$ und $118,0$ ppm angegeben; offenbar gehörte dort das zweite Signal ($118,0$ ppm) zu einer Verunreinigung, während das Signal für C(1) und C(4) durch dasjenige des Lösungsmittels (CCl_4 : $\delta = 95,5$ ppm) verdeckt war.

Die Nebenprodukte **7–10** (Verhältnis nach GC etwa 3:1:1:2) liessen sich aus einem grösseren Ansatz, nach Entfernen des zunächst der Oligomerisation überlassenen Butatriens, präparativ gaschromatographisch isolieren. Die Strukturen dieser relativ instabilen Substanzen ergeben sich aus den Spektren (s. *Exper. Teil*). 2-Äthynylpropenal (**8**) war noch nicht bekannt, so wie auch einige Spektraldaten von **9** und **10**. Unter den gasförmigen Produkten liessen sich IR-spektroskopisch CO_2 , Acetylen und Propinal identifizieren. Der Nachweis von CO als Produkt erfolgte durch Thermolyse in einer Matrix-Apparatur [17].

Schema 4



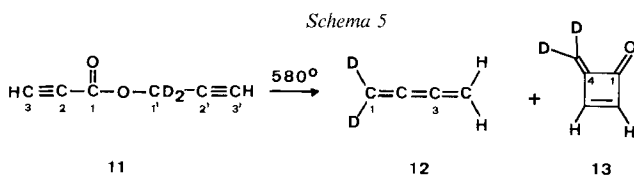
- (a) (b) [3, 3]-Umlagerung (vgl. [18] [19])
 (c) [1, 3]-Acylwanderung (vgl. [18–20])
 (d) (f) (g) Decarbonylierung von Aldehyden mit H-Wanderung (vgl. [18])
 (e) Decarbonylierung von Methylidenketen (vgl. [6] [21] [22])
 (h) Carbeninsertion (vgl. [6] [22])
 (i) H-Wanderung von Methylidencarbon zu Acetylen (vgl. [22])

Wurde die Thermolyse von Propiolsäure-(2-propinyl)ester (**5**) in unserer Apparatur bei 500° ausgeführt, so bestand das Thermolysat gemäss ¹H-NMR-Analyse aus 80% unverändertem **5**, 12% 2-Äthynylpropenal (**8**) und etwa 3% Butatrien (**6**). Daraus wurde **8** durch Destillation angereichert und präparativ gaschromatographisch isoliert.

2. Mechanistische Überlegungen. – Bei der Umwandlung des Esters **5** (C₆H₄O₂) in die vier Nebenprodukte **7–10** (C₅H₄O) sind jeweils die Elemente von einem Molekül CO, bei derjenigen in Butatrien (**6**; C₄H₄) aber die von zwei abgespalten worden. Zudem muss eine C,C-Verknüpfung stattgefunden haben, denn aus zwei, durch ein O-Atom getrennten C₃-Ketten sind zusammenhängende C₅- und C₄-Einheiten entstanden. Für diese Umwandlungen ziehen wir die in *Schema 4* skizzierten Wege in Betracht. Die Schrittfolge (a), (b), (e), (g) (fettere Pfeile) ist der bevorzugte Weg.

Der eben postulierte Mechanismus impliziert, dass die CH₂-Gruppe von **5** in allen Umwandlungen intakt bleibt, obschon ihr quadriligantes C-Atom triligant wird. Die beiden H-Atome dieser CH₂-Gruppe sollten also am gleichen Ende des Butatriens **6** erscheinen. Um das zu überprüfen, stellten wir den mit Deuterium spezifisch markierten Ester **11** her, und zwar durch LiAlD₄-Reduktion von Propiolsäure-methylester zu (1,1-D₂)-2-Propinol [23] (von unreaktiertem Methylester und von weiter reagiertem (1,1,2,3-D₄)-Allylalkohol begleitet) und Veresterung in üblicher Weise mit Propiolsäure.

Bei der Thermolyse von **11** bei 580° entstand hauptsächlich (1,1-D₂)-Butatrien (**12**) (*Schema 5*). Die Lage der D-Atome in **12** ergibt sich sowohl aus dem ¹H-NMR-Spektrum mit seinem *quint.* bei δ = 5,37 ppm (*J*_(H,D) = 1,3 Hz) als auch aus dem ¹H-entkoppelten ¹³C-NMR-Spektrum mit seinem *s* bei δ = 96,1 ppm (C(4)) und seinem *quint.* bei δ = 95,7 ppm (¹*J*_{(D,C(1))} = 26,2 Hz, C(1)). Im ¹H-NMR-Spektrum des Thermolysats aus **11** sind noch zwei *d* bei δ = 8,72 und 7,07 (*J* = 2,8 Hz) sichtbar, das den zwei Protonen von 4-(D₂)Methylen-2-cyclobuten-1-on (**13**) [24] zuzuschreiben ist, womit der in *Schema 4* postulierte Mechanismus zusätzlich gestützt wird.



Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Wir danken der Firma Sandoz AG, Basel, für grosszügige Forschungsbeiträge und Herrn Dr. Martin Karpf für stimulierende Diskussionsbeiträge.

Experimenteller Teil

1. Allgemeines. – GC-A: Analytische Gaschromatographie auf WCOT-Säulen, 12–25 m × 0,3 mm, mit H₂ als Trägergas, FI-Detektor, GC-B: Semipräp. und analytische Gaschromatographie auf gepackten Glassäulen, 1–4 m × 4 mm iD mit 5–10% SP-2250 auf Chromosorb W, AW/DMCS 80/100 mesh, mit He als Trägergas, WL-Detektor. Wegen Instabilität der Thermolyseprodukte wurde auf Elementaranalysen und quantitative UV-Spektren verzichtet. Für Anweisungen betreffend die Beschreibung der spektroskopischen Daten s. [1].

2. Propiolsäure-(2-propinyl)ester (5**).** – Herstellung (in 54% Ausbeute) nach [2], Sdp. 80–83°/60–65 Torr ([2]: 47°/20 Torr). UV (C₂H₅OH): Max. 208/2860. ¹H-NMR (CDCl₃, 60 MHz): 4,70 (*d*, *J* = 2, 2 H, 2 H-C(1'));

2,98 (s, 1 H, H-C(3)); 2,53 (t, $J = 2$, 1 H, H-C(3')). $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CCl}_4/(\text{D}_6)\text{Aceton}$ 3:1, -40°): 151,5 ($q = dt$, $J = 4$ und 4, C(1)); 77,2 (d , $J = 259,5$, C(3)); 76,6 (dt , $J = 253,9$ und 4,2, C(3')); 76,3 (dt , $J = 50,8$ und 8,1, C(2')); 73,6 (d , $J = 50,6$, C(2)); 53,2 (td , $J = 154,3$ und 3,6, C(1')). MS: 79 (4, $M^+ - 29$), 78 (10), 63 (20), 55 (13), 54 (8), 53 (100, $\text{HC}\equiv\text{C-CO}$), 52 (29), 44 (20), 39 (31). Die übrigen spektroskopischen Eigenschaften von **5** stimmen mit den in [2] beschriebenen überein. $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ (108,13).

3. Allgemeine Beschreibung der Thermolysereaktionen. – Als Apparatur diente ein horizontales Quarzrohr (Durchmesser 16 mm, Länge 43 cm), gefüllt mit Quarzringen und am Eingang ausgerüstet mit einer Glaskapillare für Gasflusskontrolle sowie am Ende mit einer in flüssigen N_2 getauchten Kühlfalle zum Auffangen der Thermolyseprodukte (Thermolysat) [1]. Das Quarzrohr war von einem zylindrischen Ofen (Länge 30 cm) mit automatischer Temperaturmessung und -regelung umgeben. Das Ausgangsmaterial wurde aus einer offenen Ampulle im kalten Bereich des Quarzrohres vor dem Ofeneingang verdampft und in einem N_2 -Strom (5–6 ml/Min.) bei 12–14 Torr durch das auf die jeweils angegebene Temperatur geheizte Quarzrohr geleitet. Das Thermolysat wurde in der Kühlfalle bei -196° aufgefangen und von dort herausgelöst oder herausdestilliert.

4. Thermolyse von Propiolsäure-methyl- (1) und -äthylester (2) bei 600° . – Das 600° -Thermolysat von je 500 mg **1** bzw. **2** enthielt (in verschiedenen Ansätzen) zwischen 150 und 250 mg eines Produktgemisches. Aufwärmen und Analyse mittels GC-A (*Pluronic*, 50°) zeigte die Gegenwart von 2-Buten-4-olid (**3**, Thermolyseausbeute etwa 6%) bzw. 2-Penten-4-olid (**4**, Thermolyseausbeute etwa 8%). Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit jenen von authentischen Präparaten und die Ausbeuten wurden gaschromatographisch nach der externen Standard-Methode bestimmt. In beiden Fällen enthielt das Thermolysat unregangerten Ester, ca. 25% von **1** bzw. ca. 13% von **2**, sowie eine ganze Anzahl anderer, nicht identifizierter Produkte in kleinen Mengen.

5. Thermolyse von Propiolsäure-(2-propinyl)ester (5) bei 580° . – 5.1. *Identifizierung des Hauptproduktes Butatrien (6).* Während der 580° -Thermolyse (s. Kap. 3) von 500 mg **5** kondensierte in der Kühlfalle ein gelblicher Festkörper, der in der noch nicht aufgewärmten Kühlfalle mit CDCl_3 versetzt wurde, wonach das bei -40° gemessene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das Signal (5,30 ppm) von **6** mit einem Integral von etwa 75% des Gesamtintegrals aller Signale zeigte. Wurde dem dazu verwendeten CDCl_3 eine ausgemessene Menge von Aceton beigegeben, so liess sich mittels $^1\text{H-NMR}$ -Integration des Butatrien- (5,3 ppm) und des Aceton-Singulets (2,1 ppm) ein Gehalt an **6** von etwa 120 mg (52%) und an den Nebenprodukten **7–10** (s. unten) von etwa 35 mg (10%) ableiten. Behandlung einer frisch hergestellten Lösung des aus 500 mg **5** erhaltenen Thermolysats in CHCl_3 bei 0° mit einigen Tropfen Br_2 ergab nach Säulenchromatographie 0,74 g 1,2,3,4-Tetrabrom-2-buten als farblose Nadeln, Schmp. $68\text{--}70^\circ$ [3], was einem Gehalt an **6** von 110 mg (44% Ausbeute) entspricht. Beim Aufwärmen verflüssigte sich das Thermolysat in der Kühlfalle und nach kurzer Zeit bei RT. war ein grosser Teil in org. Lösungsmitteln unlöslich geworden. Umdestillation des Thermolysats aus der auf -50° aufgewärmten Kühlfalle bei 2 Torr in eine andere bei -196° ergab $^1\text{H-NMR}$ -reines Butatrien (**6**) (40% Rückgewinnung). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 60 MHz, -40°): 5,30 (s) (vgl. [13] [14]). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz, -45°): 170,3 (symmetrisches Signal mit mindestens 11 Linien, C(2) und C(3)); 96,4 (symmetrisches Signal mit mindestens 13 Linien C(1) und C(4))². $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CCl}_4/(\text{D}_6)\text{Aceton}$ 3:1, 100 MHz, -40°): 170,8 (C(2) und C(3)); 96,0 (C(1) und C(4)); bei 95,9 liegt das Signal von CCl_4 ; (nach [16]: 171,1 für C(2) und C(3) und 118,0 für C(1) und C(4)). MS (aus GC/MS, Probe in *p*-Xylol, Säule *Se 54*, 30°): 53 (32, $M^+ + 1$), 52 (100, M^+), 51 (98), 50 (97), 49 (96), 48 (22), 37 (25) (vgl. [3]). C_4H_4 (52,0).

5.2. *Identifizierung der nicht-gasförmigen Nebenprodukte.* Das während einer 580° -Thermolyse (s. Kap. 3) auskondensierte Thermolysat wurde mit Et_2O verdünnt und die Lösung auf RT. aufgewärmt. Das ausgeflockte farblose Butatrien-Oligomer wurde abfiltriert; das Filtrat enthielt nach anal. GC-B (50°) fünf Hauptkomponenten, *A*, *B*, *C*, *D* und *E* im Verhältnis von 1:1:2:3:2 (Reihenfolge der Retentionszeiten, t_R). Aufgrund seiner Retentionszeit wurde Komponente *E* ($t_R = 13,84$ Min.) als unregangerten Ester **5** erkannt, ebenso Komponente *B* ($t_R = 5,53$ Min.) als das in Kap. 6 näher beschriebene 2-Äthynylpropenal (**8**). Die Komponenten *A*, *C* und *D* wurden mittels präp. GC-B (50°) isoliert. Komponente *A* ($t_R = 3,94$ Min.) bestand aus 1-Penten-4-in-3-on (**9**) [8]. UV (CHCl_3 , qualitativ): Max. 242. IR (CDCl_3): 3300m ($\text{H-C}\equiv$), 2105m ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1658s (C=O), 1615w, 1403m, 986m, 795m (vgl. [8] in CCl_4). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz): *ABC*-System, 3 H, bei 6,62 (H-C(2)), 6,32 (H-C(1)) und 6,24 (H-C(1)), ($J_{\text{trans}} = 14,0$, $J_{\text{cis}} = 5,0$, $J_{\text{gem}} = 3,6$); 3,26 (s, 1 H, H-C(5)). MS (aus GC/MS): 80 (98, M^+), 61 (11), 55 (15), 54 (19), 53 (93), 52 (93), 51 (30), 50 (29), 31 (100). $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}$ (80,1). Komponente *C* ($t_R = 6,62$ Min.) bestand aus 4-Penten-2-inal (**10**) [9] [10]. UV (CHCl_3 , qualitativ): Sch. 237; Max. 257. IR (CDCl_3): 2215m, 2175m, 1688s, 1665s, 1165m, 1120w, 1033w, 797m (vgl. [9] als Film). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz): 9,32 (s, 1 H, H-C(1)); 6,1–5,75 (m, 3 H, H-C(4), 2 H-C(5)). MS (aus GC/MS): 80 (90, M^+), 79 (66),

53 (19), 52 (94, $M^+ - \text{CO}$), 51 (94, $M^+ - \text{CHO}$), 50 (82), 31 (100). $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}$ (80,1). Zum Vergleich erwähnen wir die in [10] für das homologe (stabilere) 4-Methyl-4-penten-2-inal angegebenen Daten: IR: 3100, 2750, 2200, 1680, 1620, 910. $^1\text{H-NMR}$ (ohne Angabe des Lösungsmittels): 9,28 (s); 5,60 (m); 1,92 (t). Komponente D ($t_R = 7,55$ Min.) bestand aus 4-Methylen-2-cyclobuten-1-on (**7**) [7]. UV (CHCl_3 , qualitativ): Max. 244; Min. 255; Max. 261; Sch. 278. IR (CDCl_3): 1783s, 1775s, 1005w, 823s (vgl. [7]). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz): 8,76 (dd, $J = 2,75$ und 0,57, 1 H, H-C(3)); 7,12 (dd, $J = 2,75$, 1 H, H-C(2)); 5,15 (dd, $J = 0,96$ und 0,57, 1 H von CH_2); 4,86 (d, $J = 0,96$, 1 H von CH_2) (vgl. [7]). MS (aus GC/MS): 81 (17, $M^+ + 1$), 80 (100, M^+), 79 (30, $M^+ - 1$), 54 (42, $M^+ - \text{C}=\text{CH}_2$), 53 (28), 52 (100, $M^+ - \text{CO}$), 51 (100), 50 (100), 49 (36). $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}$ (80,1).

Die in Kap. 5.1 erwähnten, nicht zu **6** gehörenden $^1\text{H-NMR}$ -Signale des Rohprodukts sind integrationsmässig etwa zur Hälfte den vier Nebenprodukten **7–10** zuzuschreiben. Unter der vereinfachenden Annahme, dass alle Nebenprodukte die Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}$ besitzen, lässt sich die Gesamtausbeute von **7–10** als etwa 10% abschätzen.

5.3. Identifizierung der gasförmigen Produkte. Das während einer Thermolyse (s. Kap. 3) bei 580° in der Kühlfalle aufgefangene Thermolysat wurde langsam aufgewärmt und die flüchtigen Produkte als zwei Fraktionen in eine IR-Gaszelle verdampft. Das IR-Spektrum der ersten Fraktion zeigte fast ausschliesslich Absorptionen von Acetylen (Ac) und CO_2 : 3715w (CO_2), 3610w (CO_2), 3290w (Ac), 2350s (CO_2), 729s (Ac), 667m (CO_2). Die zweite Fraktion zeigte IR-Absorptionen von wesentlich weniger Acetylen und CO_2 , dafür von Propinal (Pr) und hauptsächlich Butatrien (**6**): 3335w (Pr), 2995vw (**6**), 2870vw (Pr), 2350m (CO_2), 2120w (Pr), 1700m (**6**, Pr), 1608m (**6**), 945w (Pr), kompliziertes Subbandenmuster zwischen 950 und 750 mit Zentrum bei ca. 860s (**6**). Die IR-Banden wurden nach den in der Literatur für Acetylen [25], CO_2 [25], Propinal [26] und Butatrien [3] [12] angegebenen Werten zugeordnet.

6. Thermolyse von **5** bei 500° . – Während der 500° -Thermolyse (s. Kap. 3) von 500 mg **5** wurde in der Kühlfalle 460 mg eines Thermolysates erhalten, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in einer frisch hergestellten und sofort gemessenen CDCl_3 -Lösung die separat sichtbaren Signale bei 4,7 (2 H des zurückgewonnenen Esters **5**), bei 6,6–6,3 (2 H von **8**) und bei 5,3 (4 H von **6**) im Intensitätsverhältnis von 26:5:2 zeigte, woraus sich ein Verhältnis der Komponenten **5**, **8** und **6** von 26:5:1 abschätzen lässt. GC-B-Analyse (50°) des in Et_2O gelösten Thermolysats ergab ein 7:1-Verhältnis von **5** und **8** (der Butatrien-Pik war durch den Et_2O -Pik verdeckt). Destillation des Thermolysates bei $-10^\circ/12$ Torr bewirkte eine Anreicherung des tiefer siedenden **8** in der ersten Fraktion, welche ein (2:1)-Gemisch von **5** und **8** enthält. Präp. GC-B (50°) dieses Destillates ergab reines **8** (in CDCl_3 -Lösung bei -28° einige Tage haltbar). UV ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, qualitativ): Min. 213; Max. 219; Min. 222; Max. 226. IR (CDCl_3): 3298m ($\text{HC}\equiv$), 1700s ($\text{C}=\text{O}$). $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , 90 MHz): 9,42 (s, 1 H, H-C(1)); 6,52 (dd, $J = 3,6$ und 2,1, 1 H, H-C(3)); 6,38 (dd, $J = 3,6$ und 2,4, 1 H, H-C(3)); 3,10 (dd, $J = 2,4$ und 2,1, 1 H, H-C(2')). $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{CCl}_4/(\text{D}_6)\text{Aceton}$ 3:1, -40°), Signale von **8** im ca. (2:1)-Gemisch von **5** und **8**: 189,8 (dddd, $J = 182,5$ und 13,9 und 8,9 und 1,5, C(1)); 142,0 (tm, $J = 164,2$, C(3)); 132,2 (dm, C(2)); 84,6 (d, $J = 254,1$, C(2')); das Signal für C(1') wird unter den drei Signalen von **5** zwischen 77,5 und 76,4 (s. Kap. 2) vermutet. MS (aus GC/MS): 80 (100, M^+), 52 (58, $M^+ - \text{CO}$), 51 (94, $M^+ - \text{CHO}$), 50 (61, $M^+ - \text{CH}_2\text{O}$). $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}$ (80,1).

7. Thermolyse von **5** in einer Matrixapparatur bei 580° . – Eine detaillierte Beschreibung der für diese Untersuchung benützten Apparatur ist in [17] gegeben. Zunächst wurde der Ester **5** in einem an das Gaseinlasssystem angeschlossenen Vorratsgefäss entgast, wonach sich dort beim Aufwärmen auf RT. ein Druck von ca. 4 Torr aufbaute. Diese Gasphase wurde über das Eingangsventil in den vorher auf 580° gebrachten Thermolyse-raum eingeführt und das Thermolysat zusammen mit Ar als Matrix auskondensiert. Die mittlere Verweilzeit im Thermolyse-raum wurde nach der in [27] gegebenen Theorie als ca. 0,2 Sek. berechnet. Die in den IR-Matrixspektren beobachteten Hauptfrequenzen (cm^{-1}) erlaubten die Identifizierung der folgenden Substanzen: Ester **5**: 1736,4; 1229,2; 1222,8; 754,5; 674,5; 652,5 (Vergleich mit einem IR-Matrixspektrum von authentischem **5** [28]), CO_2 : 663,5; 662,0 [29], CO: 2138,6 [30], Acetylen: 3302,0; 3288,5; 737,0; 734,0; 731,0 [31], Butatrien (**6**): 853,0 [12]. Einige schwache Banden konnten Propinal [28] und Formaldehyd [29] zugeordnet werden. Für einige weitere, ebenfalls schwache Banden war keine sichere Zuordnung möglich.

8. (1,1- D_2)-2-Propinol. – Reduktion nach [23] von 8,4 g (0,1 mol) **1** mit 3,16 g (0,075 mol) LiAlD_4 , fraktioniertes Abdestillieren (Spaltrohr) von unreaktiertem **1** und von ebenfalls entstandenem (1,1,2,3- D_4)Allylalkohol [23] bei Normaldruck und Kugelrohrdestillation des Rückstandes bei $80^\circ/70$ Torr ergab 293 mg (5%) (1,1- D_2)-2-Propinol von 96% GC-Reinheit. IR: wie in [23]. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 60 MHz): 2,98 (s, OH); 2,44 (s, H-C(3)). MS: 58 (6, M^+), 57 (100), 56 (76), 55 (10), 41 (63, $M^+ - \text{OH}$). $\text{C}_3\text{H}_2\text{D}_2\text{O}$ (58,1).

9. Propiolsäure-((1,1-D₂)-2-propinyl)ester (11). – Da die in *Kap. 8* beschriebene Abtrennung von reinem (1,1-D₂)-2-Propinol aus dem Reduktionsgemisch mit grossem Verlust verbunden war, wurde auf seine intermediäre Isolierung verzichtet und **11** folgendermassen hergestellt: Eine Lösung von 8,4 g (0,1 mol) **1** in Et₂O wurde mit 2,1 g (0,05 mol) LiAlD₄ während 1 Std. am Rückfluss erhitzt. Das aufgearbeitete Produktgemisch enthielt nach GC-A ca. 58% (1,1-D₂)-2-Propinol, ca. 16% unreaktiertes **1** und ca. 17% (1,1,2,3-D₂)Allylalkohol. Dieses Rohprodukt wurde nach [2] mit 7,0 g (0,1 mol) Propiolsäure umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Abddestillieren (*Vigreux*-Kolonnen) der flüchtigeren Bestandteile (Benzol, sowie teilweise **1**) blieb 2,8 g als Destillationsrückstand, der zu 72% (nach GC-A) aus **11** bestand. Kugelrohrdestillation dieses Rückstandes bei 80°/50 Torr lieferte die folgenden Fraktionen: (Gewicht der Fraktion, Verhältnis von Methyl ester **1**/(1,1,2,3-D₄)Allyl ester/**11**): 42 mg 17:17:60; 524 mg 7:20:69; 62 mg 0:6:94; 195 mg 0:4:95; 35 mg 0:3:96. Die Gesamtausbeute an **11** war also ca. 8%. Eigenschaften von **11** (95% rein, zweitletzte Fraktion): UV (C₂H₅OH): Endabsorption bei 202 (4200); Sch. 207 (3200). IR (CHCl₃): 3315s (H–C≡), 2138s (C≡C), 1728s (C=C). ¹H-NMR (CDCl₃, 60 MHz): 2,94 (s, 1 H, H–C(3)); 2,50 (s, 1 H, H–C(3')). MS: kein M⁺; 69 (5, HC≡C–CO₂), 65 (11), 55 (5), 54 (31), 53 (100, HC≡C–CO), 44 (25, CO₂), 41 (35, HC≡C–CD₂). C₆H₂D₂O₂ (110,13).

10. Thermolyse von 11 bei 580°. – Ein Teil des kalten 580°-Thermolysats (s. *Kap. 3*) aus 250 mg (2,25 mmol) **11** wurde zwecks Aufnahme der NMR- und IR-Spektren sofort mit CDCl₃, der Rest zwecks Aufnahme des GC/MS-Spektrums sofort mit *p*-Xylol verdünnt. IR (CDCl₃): 1580s und 852s (wahrscheinlich von **12**); 3305m, 2250w, 2190w, 2115w, 2100w, 1780s, 1715s, 1680m, 1658s, 1602m, 815w (wahrscheinlich von Nebenprodukten). Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte die Signale von (1,1-D₂)Butatrien (**12**), 4-((D₂)Methylen)-2-cyclobuten-1-on (**13**) und von nicht-identifizierten Nebenprodukten im Verhältnis von etwa 18:1:1. ¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz, –40°): 5,37 (quint., Intensitäten 1:2:3,6:2:1, J_{(H,D)}} = 1,3, **12**); 8,72 und 7,07 (2 d, J = 2,8, H–C(3) und H–C(2) von **13**) (vgl. [24]). ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz, –50°, ¹H-entkoppelt): 169,8–170,0 (m, verursacht durch nicht vollständig aufgelöste Deuteriumkopplung und Isotopenshift, C(2) und C(3) von **12**); 96,1 (s, C(4) von **12**); 95,7 (quint., ¹J_{(D,C(1))} = 26,2, C(1) von **12**). MS (aus GC/MS, Probe in *p*-Xylol, Säule *Se 54*, 30°): 55 (6, M⁺+1), 54 (100, M⁺), 53 (44), 52 (33), 51 (28), 50 (13), 40 (23) (vgl. MS des undeuterierten **6** in *Kap. 5.1*). C₄H₂D₂ (54,1).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. Karpf & A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* 62, 852 (1979); M. Karpf, J. Huguet & A. S. Dreiding, *ibid.* 65, 13 (1982).
- [2] L. A. Miller, U.S. Patent 3,210,405 (Cl. 260-486) (Oct. 5, 1965).
- [3] W. M. Schubert, T. H. Liddicoet & W. A. Lanka, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 569 (1952); *idem.* *ibid.* 76, 1929 (1954).
- [4] P. P. Montijn, L. Brandsma & J. F. Arens, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 86, 129 (1967).
- [5] W. R. Roth, H. Humbert, G. Wegener, G. Erker & H.-D. Exner, *Chem. Ber.* 108, 1655 (1975); K. Geibel & H. Mäder, *ibid.* 103, 1645 (1970); A. J. Barkovich, E. S. Strauss & K. P. C. Vollhardt, *Israel J. Chem.* 20, 225 (1980); W. H. Carothers & G. J. Berchet, U.S. Patent 2,136,178 (Nov. 8, 1937).
- [6] G. J. Baxter & R. F. C. Brown, *Aust. J. Chem.* 31, 327 (1978).
- [7] W. S. Trahanovsky & Myong-Gi Park, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 5412 (1973).
- [8] G. N. Bondarev, V. A. Ryzhov, L. F. Chelpanova & A. A. Petrov, *J. Org. Chem. USSR* 3, 785 (1967).
- [9] L. F. Chelpanova, A. A. Petrov, G. P. Bondarev & V. D. Nemirovskii, *Zh. Obshch. Khim.* 32, 2487 (1962); *C. A.* 58, 12411d.
- [10] T. T. Minasyan & Sh. O. Badanyan, *Arm. Khim. Zh.* 32, 542 (1979); *C. A.* 93, 25849s.
- [11] E. Kloster-Jensen & J. Wirz, *Helv. Chim. Acta* 58, 162 (1975).
- [12] F. A. Miller & I. Matsubara, *Spectrochim. Acta* 22, 173 (1966).
- [13] S. G. Frankiss & I. Matsubara, *J. Phys. Chem.* 70, 1543 (1966).
- [14] F. Brogli, E. Heilbronner, E. Kloster-Jensen, A. Schmelzer, A. S. Manocha, J. A. Pople & L. Radom, *Chem. Phys.* 4, 107 (1974).
- [15] R. Kunz, V. Bilinski, W. von Philipsborn & A. S. Dreiding, in Vorbereitung.
- [16] J. P. C. M. van Dongen, M. J. A. de Bie & R. Steur, *Tetrahedron Lett.* 1973, 1371.
- [17] P. Huber-Wälchli & Hs. H. Günthard, *Spectrochim. Acta* 37a, 285 (1981).
- [18] W. S. Trahanovsky & P. W. Mullen, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 5086 (1972).

- [19] *R. A. Karakhanov & M. M. Vartanyan*, *Izv. Akad. Nauk USSR, Ser. Khim.* 11, 2636 (1982).
- [20] *F. G. Young, F. C. Frostick, Jr., J. J. Sanderson & C. R. Howser*, *J. Am. Chem. Soc.* 72, 3635 (1950).
- [21] *R. F. C. Brown, F. W. Eastwood & G. L. McMullen*, *Aust. J. Chem.* 30, 179 (1977).
- [22] *R. F. C. Brown, F. W. Eastwood, K. J. Harrington & G. L. McMullen*, *Aust. J. Chem.* 27, 2393 (1974).
- [23] *J. Travert, J. C. Lavalley & D. Chenery*, *Spectrochim. Acta* 35A, 291 (1979).
- [24] *W. S. Trahanovsky & Myong-Gi Park*, *J. Org. Chem.* 39, 1448 (1974).
- [25] *R. H. Pierson, A. N. Fletscher & E. St. C. Gantz*, *Anal. Chem.* 28, 1218 (1956).
- [26] *G. W. King & D. Moule*, *Spectrochim. Acta* 17, 286 (1961).
- [27] *P. Huber-Wälchli*, Dissertation Nr. 6339, ETH-Zürich, 1979.
- [28] *H. Hollenstein*, unveröffentlichte Resultate.
- [29] *H. Kühne, M. Forster, J. Hulliger, H. Ruprecht, A. Bauder & Hs. H. Günthard*, *Helv. Chim. Acta* 63, 1971 (1980).
- [30] *H. E. Hallam*, 'Vibrational Spectroscopy of Trapped Species', J. Wiley & Sons, London, 1973, S. 80.
- [31] *N. I. Bagdanskis, M. O. Bulanin & Yu. V. Fedeev*, *Opt. Spectrosc.* 29, 367 (1970).