

THERMISCHE ISOMERISIERUNGEN, V¹⁾

DIE PYROLYSE VON 1 - METHYL - 2 - ÄTHINYL - CYCLOPROPAN

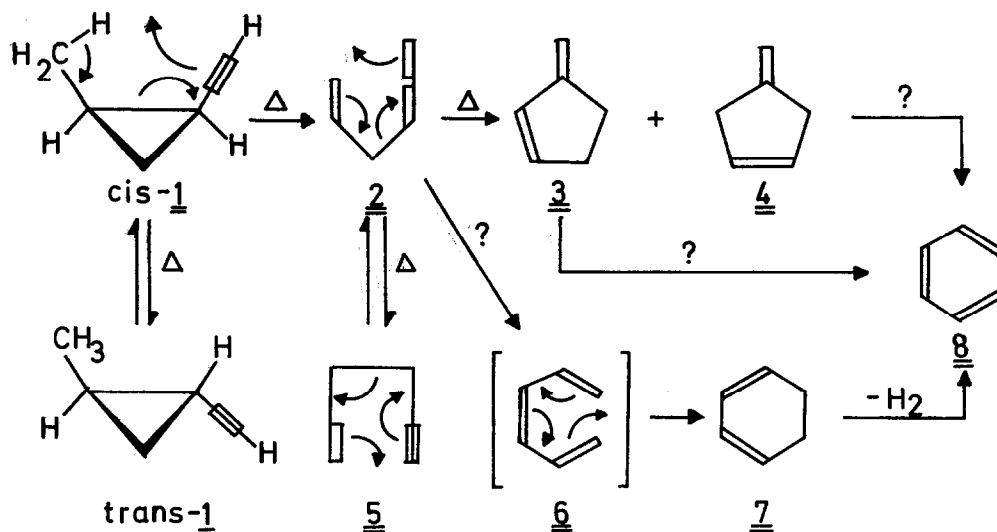
Volker Dalacker und Henning Hopf⁺

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe

(Received in Germany 19 October 1973; received in UK for publication 20 November 1973)

Verglichen mit den Pyrolysereaktionen von Alkenen, die seit Jahren eine wichtige Rolle in der präparativen und mechanistischen Organischen Chemie spielen^{2, 3)}, ist das thermische Verhalten von Alkinen und Kumulenen bislang kaum untersucht worden⁴⁻⁹⁾. Nachdem vor kurzem über eine Propargyl-Cope-Umlagerung berichtet wurde¹⁾, soll in dieser Mitteilung das acetylenische Pendant zur 1,5-Wasserstoffverschiebung in cis- und trans-1-Methyl-2-vinyl-cyclopropan vorgestellt werden¹⁰⁾.

Cyclopropanierung¹¹⁾ von 3-Penten-1-in¹²⁾ mit Diazomethan/Kupfer-(I)-chlorid in Pentan lieferte nach der gaschromatographischen Abtrennung (Carbowax, 50°) von Ausgangsmaterial und mehreren nicht identifizierten Produkten in einer Gesamtausbeute von ca. 10 % die beiden farblosen Flüssigkeiten cis- und trans-1-Methyl-2-äthynyl-cyclopropan (cis- und trans-1), deren Strukturzuordnung sich aus den spektroskopischen Daten ergibt (cis-1: NMR (CCl₄, TMS): δ = 1.58 (1 H, d, J = 1.5 Hz, -C≡C-H), 1.20-0.67 (6 H, M, Methyl- und Cyclopropyl-H), 0.58 - 0.42 (1 H, m, Cyclopropyl-H)¹³⁾; IR (CCl₄): 3318 und 2115 (-C≡C-H), 3082 und 1035 cm⁻¹ (Cyclopropanring)¹³⁾; Molgewicht: 80 (massenspektrometrisch); trans-1: NMR: δ = 1.62 (1 H, d, J = 1.8 H, -C≡C-H), 1.33 - 0.67 (6 H, m, Methyl- und Cyclopropyl-H), 0.40 - 0.20 (1 H, M, Cyclopropyl-H)¹³⁾; IR: 3310 und 2120 (-C≡C-H), 3082 und 1035 cm⁻¹ (Cyclopropanring)¹³⁾; Molgewicht: 80 (massenspektrometrisch).



DIE GASPHASENPYROLYSE VON CIS- UND TRANS-1-METHYL-2-ÄTHYNYL-CYCLOPROPAN

Zur Pyrolyse wurden Mischungen aus cis- (25%) und trans-1 (75%) bei verschiedenen Temperaturen im Stickstoffstrom durch ein mit Raschigringen gefülltes Rohr geleitet, in dem sie ca. 35 s verblieben. Dabei entstanden die C_6H_8 -Isomeren 1,2,5-Hexatrien (2)¹⁴, 1-Hexen-5-in (5)^{6, 15}, 1,3-Cyclohexadien (7), die durch Vergleich mit den authentischen Kohlenwasserstoffen identifiziert wurden, 3- und 4-Methylen-cyclopenten (3 bzw. 4), deren NMR-Spektren mit Literaturangaben übereinstimmten⁶, sowie bei höheren Temperaturen Spuren von Benzol (8) (Tab). Da die Methylen-signale von 2 - 5 und 7 deutlich gegeneinander verschoben sind, gestattete das NMR-Spektrum auch die quantitative Produktanalyse.

Die in der Tabelle zusammengefaßten Ergebnisse stehen im Einklang mit folgendem Reaktionsverlauf.

Temp. °C	Umsatz	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>7</u>	<u>8</u>
340	67	58	4	3	20	15	0
370	74	46	9	5	20	20	0
530	100	0	38	29	0	30	3

Primärprodukt der Pyrolyse von cis- und trans-1 ist das erwartete Hexatrien 2, wobei im Falle des trans-Isomeren, wie bei der analogen Vinylverbindung¹⁰⁾, der 1. 5-Wasserstoffverschiebung eine geometrische Isomerisierung vorausgeht. Kohlenwasserstoff 2 steht bei tiefer Temperatur in einem Cope - artigen Gleichgewicht mit 5 und cyclisiert unter drastischeren Reaktionsbedingungen zunehmend zu den Dihydrofulvenen 3 und 4. Diese beiden Isomerisierungsmöglichkeiten von 2 und ihre Temperaturabhängigkeit haben Huntsman und Mitarbeiter schon vor einigen Jahren beschrieben⁶⁾.

Im dritten Reaktionsweg erleidet 2 eine möglicherweise oberflächeninitiierte 1. 3-Wasserstoffverschiebung und das entstehende 1. 3. 5-Hexatrien (6) cyclisiert zu 1. 3-Cyclohexadien (7). Die Aromatisierung von 7 durch H₂-Eliminierung¹⁶⁾ stellt schließlich einen von mehreren zu Benzol (8) führenden Reaktionsweg dar.

Ob, wie im Reaktionsschema angedeutet, die 1→2 - Isomerisierung konzertiert verläuft, und wie stark sich der Einbau von sp-hybridisierten Kohlenstoffatomen in Sechs-Zentren-Übergangszustände auf deren Aktivierungsparameter auswirkt¹⁾, soll die detaillierte kinetische Analyse klären.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit durch ein Stipendium für Lehramtskandidaten.

Literatur:

- 1) Teil IV: H. Hopf, Tetrahedron Letters, 3571 (1972).
- 2) G. Maier, Valenzisomerisierungen, Chemische Taschenbücher, Nr. 17, Verlag Chemie, Weinheim, 1972.
- 3) S. W. Benson und H. E. O'Neal, Kinetic Data on Gas Phase Unimolecular Reactions, NSRDS-NBS 21, National Bureau of Standards, Washington, 1970.
- 4) R. G. Bergman, Accounts Chem. Res. 6, 25 (1973).
- 5) H. M. Frey und D. H. Lister, J. Chem. Soc. (A), 26 (1967).
- 6) W. D. Huntsman, J. A. De Boer und M. H. Woosley, J. Amer. Chem. Soc. 88, 5846 (1966).
- 7) W. R. Roth, M. Heiber und G. Erker, Angew. Chem. 85, 511 (1973).
- 8) W. Grimme und H. -J. Rother, Angew. Chem. 85, 512 (1973).
- 9) H. Hopf, Chem. Ber. 104, 1499 (1971).
- 10) R. J. Ellis und H. M. Frey, J. Chem. Soc. 5578 (1964).
- 1 1) Den Herren Prof. Dr. W. Lüttke und Dr. F. Heinrich (Göttingen) danken wir für die Überlassung der Cyclopropanierungsvorschrift.
- 1 2) L. Brandsma, Preparative Acetylenic Chemistry, Elsevier Publishing Comp., Amsterdam 1971, S. 124.
- 1 3) Die Protonen der Stammverbindung Cyclopropylacetylen absorbieren in Tetrachlor= kohlensstoff bei $\delta = 1.58$ ($-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$), $1.32 - 0.98$ (tert. $-\text{H}$) und $0.71 - 0.60$ (sek. H); IR (CCl_4): 3250 und 2210 bzw. 3070, 1030 und 817 cm^{-1} : M. Hanack und W. Schoberth, Synthesis, 703 (1972).
- 1 4) G. Peiffer, Bull. Soc. Chim. France, 776 (1962).
- 1 5) F. Sondheimer, D. A. Ben-Efraim und R. Wolovsky, J. Amer. Chem. Soc. 83, 1675 (1961).
- 1 6) Z. B. Alfassi, S. W. Benson und D. M. Golden, J. Amer. Chem. Soc. 95, 4784 (1973) und dort zitierte Literatur.