

Darstellung und thermische Isomerisierung von Cyclopropenen:

Nachweis einer Cyclopropen-Cyclopropen-Isomerisierung

Diplomarbeit

vorgelegt von

Wilhelm K. Graf von der Schulenburg

Durchgeführt im

Institut für Organische Chemie
der Technischen Universität Braunschweig

und im

Department of Physical Chemistry
University of Reading
Berkshire, England

März 1995 bis Dezember 1995

1. Referent: Prof. Dr. H. Hopf
2. Referent: Prof. Dr. P. Boldt

Herrn Prof. Dr. H. Hopf danke ich für die Themenstellung, für die vielfältige Unterstützung dieser Arbeit sowie für seine stete Diskussionsbereitschaft und seinen zahlreichen Anregungen.

I am also very grateful to Prof. Dr. R. Walsh for his cooperative support, for all the very helpful advice, and also for numerous valuable and stimulating discussions.

Finally, I would like to express my thanks to all members of the Department of Physical Chemistry for the very hospital reception in Reading.

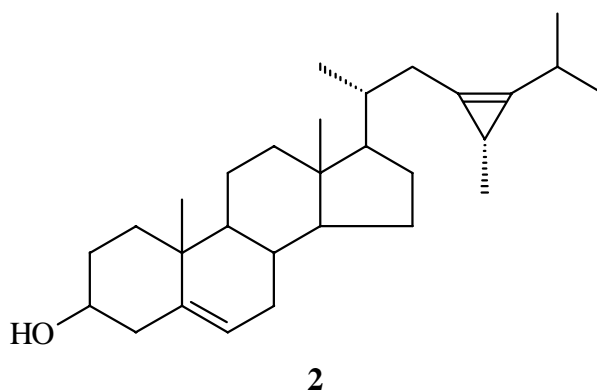
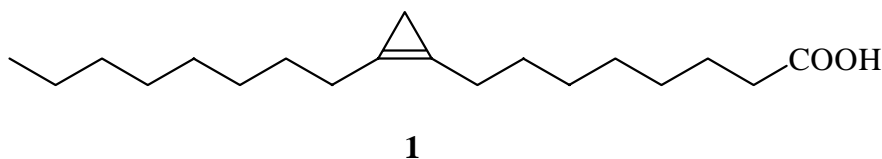
Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Hauptteil	5
2.1 Synthese alkylierter Cyclopropene	5
2.1.1 Darstellung von 1-Ethylcyclopropen (25)	7
2.1.2 Darstellung von 1,3-Dimethylcyclopropen (23)	7
2.2 Synthese von 2,3-Pentadien (56)	8
2.3 Pyrolyse im statischen System	9
2.4 Kinetische Untersuchung von 1-Ethylcyclopropen (25) und 1,3-Dimethylcyclopropen (23)	10
2.4.1 Abhängigkeit von der Reaktionszeit	13
2.4.2 Abhängigkeit vom Druck	22
2.4.3 Untersuchung auf oberflächenkatalytische Effekte und Radikalkettenreaktionen	23
2.4.4 Abhängigkeit von der Temperatur	24
2.5 Rechnergestützte Auswertung der Produktreaktionsgeschwindigkeitskonstanten	28
2.5.1 Grundlagen und Durchführung der Berechnungen	30
2.5.2 Ergebnisse der Computerberechnungen	31
2.6 Berechnung kinetischer Parameter zur Bildung des Vinyliden-Intermediates 24	36
2.7 Untersuchung auf weitere Pyrolyseprodukte	40
2.8 Zusammenfassung und Ausblick	42
3. Experimenteller Teil	45
3.1 Arbeitsmittel und -geräte	45
3.2 Darstellungen der Verbindungen	46
3.3 Pyrolysen im statischen System	54
3.4 Experimente zur Kinetik der thermischen Cyclopropen-Isomerisierung	55
3.4.1 Hochvakuumanlage mit statischen Reaktor zur Durchführung kinetischer Messungen	55
3.4.2 Herstellung der Vorratsmischung für die Pyrolyse	58
3.4.3 Durchführung der Pyrolysen	58
3.4.4 Quantitative Analyse der Proben	59
3.4.5 Qualitative Analyse des Produktgemisches	59
4. Literaturverzeichnis	62

1. Einleitung und Problemstellung

Cyclopropene zeichnen sich durch ihre ungewöhnlichen strukturellen und chemischen Eigenschaften aus und bieten eine Vielzahl von Reaktionsmöglichkeiten. Aufgrund ihrer hohen Ringspannungsenergie (225 kJ mol^{-1} ^[1] bis 231 kJ mol^{-1} ^[2]) gehen sie leicht unter Erhalt des Kohlenstoffdreiring Additionsreaktionen ein^[3,4]. Reaktionen mit Ringöffnung lassen sich leicht aufgrund des energiereichen Ringes unter thermischen Bedingungen durchführen^[3]. Wasserstoffsubstituenten von Cyclopropenen weisen eine recht ungewöhnliche Reaktivität auf. Durch Hydridabstraktion entstehen einerseits aromatische Cyclopropenyl-Kationen, die mit Nucleophilen zu substituierten Cyclopropenen abgefangen werden können^[3]. Andererseits besitzen Cyclopropene aufgrund der *sp*-Hybridisierung der Kohlenstoffatome auch Homoacetylencharakter. Sie sind deshalb C,H-acid, so daß sie mit Hilfe von Basen leicht deprotoniert werden können^[3]. Das Cyclopropenyl-Anion kann dann mit verschiedenen Elektrophilen zu substituierten Cyclopropenen reagieren.

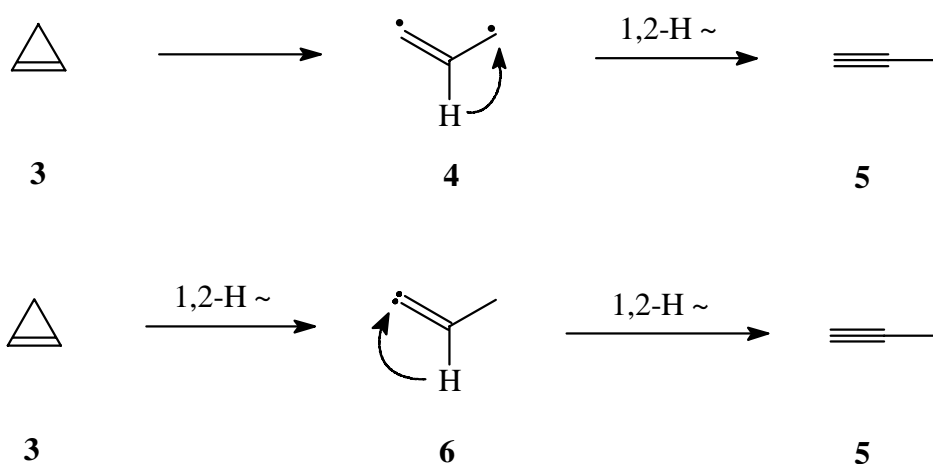
Cyclopropene sind keine künstlichen Produkte der modernen Chemie, sie kommen auch in der Natur z.B. in Form von Fettsäuren wie die Sterculinsäure (**1**)^[5] oder in Form von Steroiden **2** ^[6] vor. Diese Cyclopropene besitzen spezifische biologische Funktionen, die zum Teil schon untersucht werden. Interessant ist auch, wie das Cyclopropengerüst *in vivo* entsteht.



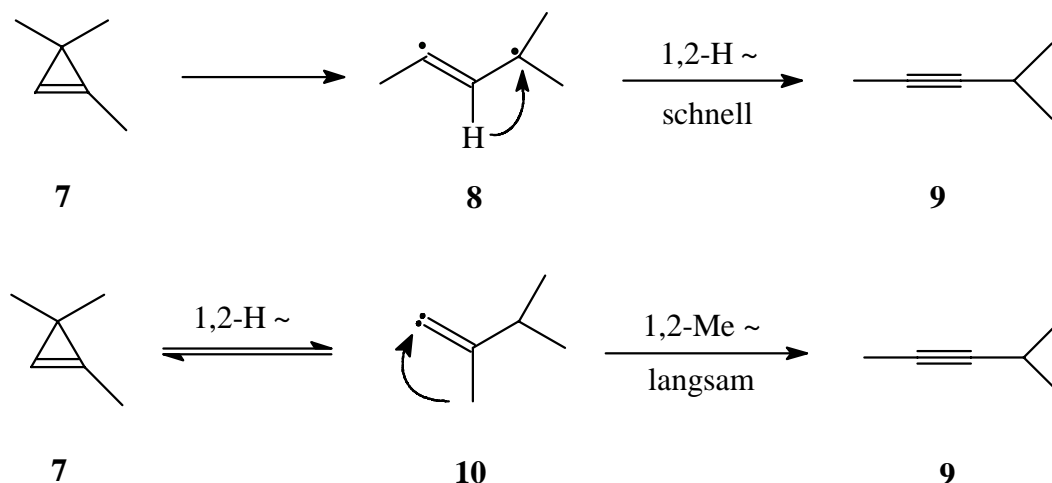
Hochgespannte Verbindungen wie Cyclopropene eignen sich hervorragend für das Studium von thermischen Isomerisierungen. Die hochenergetische Ringverbindung kann durch Pyrolyse neue Umlagerungsreaktionen und ungewöhnliche Intermediate erzeugen, die zu einem besseren Verständnis von Natur und Verhalten der π -Elektronenbindung beitragen können. Mit Hilfe von kinetische Untersuchungen von Pyrolysereaktionen lassen sich außerdem die Mechanismen der Isomerisierungen einfach aufklären und Substitutionseffekte studieren. Besonders Cyclopropene

mit wenigen Kohlstoffatome haben aufgrund der begrenzten Anzahl von potentiellen Pyrolyseprodukten den Vorteil, daß Pyrolyseeffekte sich deutlicher bemerkbar machen und eine entsprechende Interpretation leicht möglich ist. Neben den erwarteten Isomerisierungen unter Ringöffnung, konnten neuerdings auch Cycloalkene als Pyrolyseprodukte identifiziert werden^[7,8].

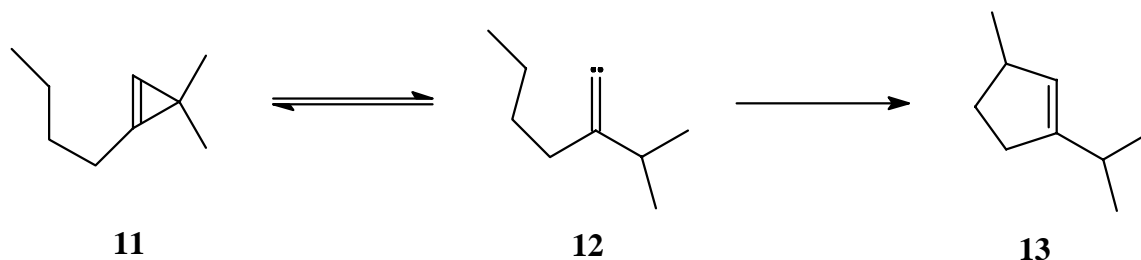
Bereits 1960 haben *Wiberg* und *Bartley* die Pyrolyse von Cyclopropen (**3**) untersucht und als Pyrolyseprodukt Propin (**5**) identifiziert^[9]. Zunächst hatte man angenommen, daß das Alkin durch Ringöffnung über das Diradikal **4** entsteht^[10]. Von *Yoshimine et al.* durchgeführte *ab initio* Berechnungen zeigten jedoch, daß das Alkin bevorzugt aus einem Vinyliden-Intermediat **6** entsteht^[11].



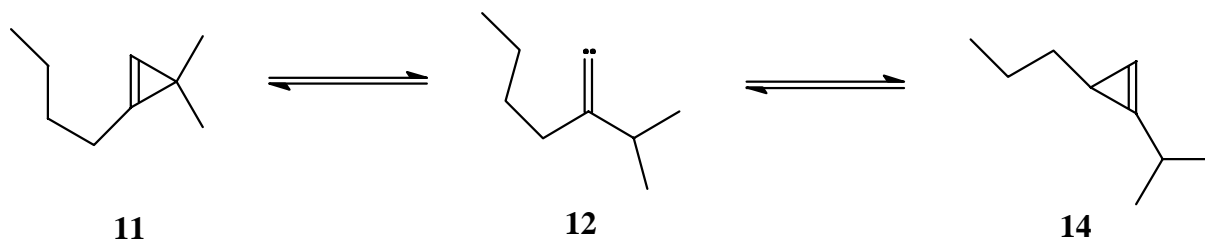
Für 1-substituierte Cyclopropene sollte man demnach einen deutlichen Substitutionseffekt hinsichtlich der Alkinbildung erwarten, da ausgehend vom Vinyliden eine 1,2-Alkylumlagerung zur Bildung des Alkin notwendig ist. Eine Alkylumlagerung sollte in Abhängigkeit der Alkylgröße deutlich langsamer erfolgen als eine 1,2-H-Umlagerung. Die Vinylidenbildung erfolgt dabei reversibel aus dem Cyclopropen. Dies wurde von *Walsh et al.* bei der Pyrolyse von 1,3,3-Trimethylcyclopropen (**7**) beobachtet^[12]. Die Bildungsrate des Alkins **9** lag um das 7-fache niedriger als beim Cyclopropen (**3**).



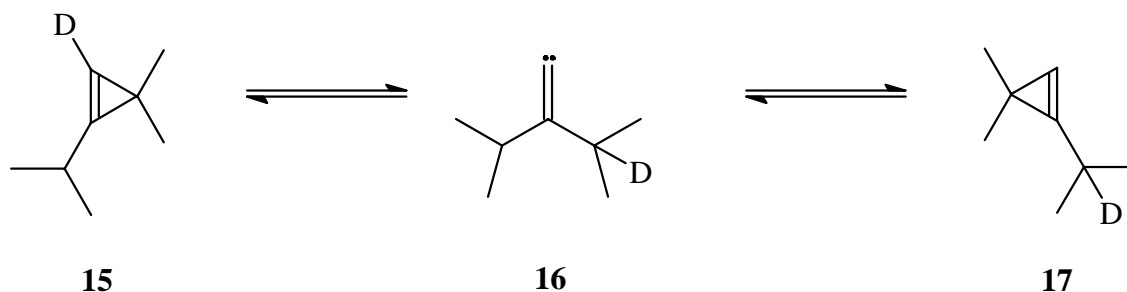
Ein weiterer Indiz für die Beteiligung des Vinylidens in der thermischen Isomerisierung von Cyclopropenen führten *Hopf, Plagens und Walsh* an^[7a]. Sie fanden bei der Pyrolyse von 1-Butyl-3,3-dimethylcyclopropen (**11**) 5.5 % 1-Isopropyl-3-methylcyclopenten (**13**), dessen Entstehung sich über ein entsprechendes Vinyliden **12** mit anschließender 1,5-C,H-Insertion erklären läßt.



Zugleich wurde von den Autoren berichtet, daß während der Pyrolyse von **11** bis zu 5 % eines kurzlebigen Produktes entsteht. Aufgrund des ¹H-NMR-Spektrums einer verunreinigten Probe dieser Substanz wurde vermutet, daß 1-Isopropyl-3-propylcyclopropen (**14**) durch intramolekulare 1,3-C,H-Insertion aus dem Vinyliden **12** entstand. Dies wäre das erste Beispiel einer Cyclopropen-Cyclopropen-Isomerisierung.

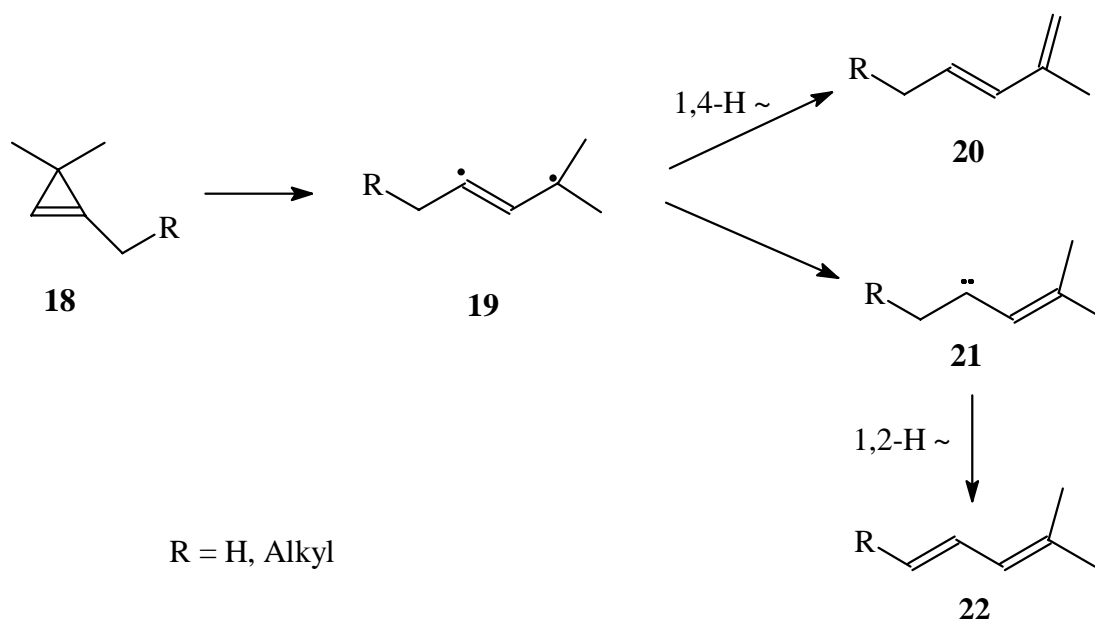


Fast zur selben Zeit beobachteten *Jones et al.* eine Cyclopropen-Cyclopropen-Umlagerung von 1-Isopropyl-2-deuterio-3,3-dimethylcyclopropen (**15**) und konnten damit außerdem die Reversibilität der Vinylidenreaktion demonstrieren^[8].



Allerdings betrug der Anteil von **17** nur 0.5 % bei 90 % Umsatz, so daß eine genauere kinetische Untersuchung der Cyclopropen-Cyclopropen-Isomerisierung sowie der reversiblen Vinylidenbildung nicht möglich war. Grund für die geringe Vinylidenbildung ist die in Konkurrenz auftretende hohe Dienbildung bei Pyrolysereaktionen von 1-Alkyl-3,3-dimethylcyclopropenen^[7b,8]. Diese entstehen über das Diradikal **19** oder über das

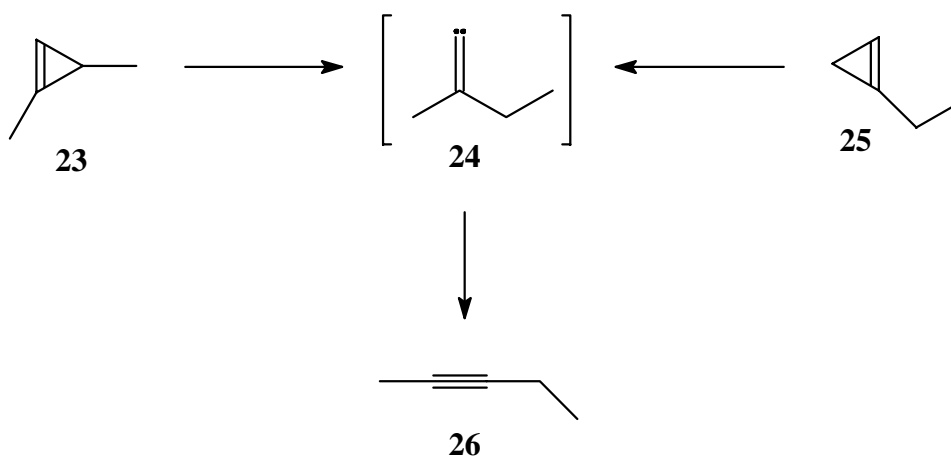
Vinylcarben **21**.



Cyclopropene mit einer hohen Tendenz zur Alkinbildung sind daher besser geeignet für den Nachweis und die entsprechenden kinetischen Untersuchungen von Cyclopropen-Cyclopropen-Isomerisierungen. Um außerdem Aufschluß über die Reversibilität der Vinylidenbildung zu erhalten, sollte das zu untersuchende Vinyliden aus zwei verschiedenen Cyclopropenen gebildet werden können.

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese und kinetische Untersuchung der Pyrolyse von 1,3-Dimethylcyclopropen (**23**) und 1-Ethylcyclopropen (**25**).

Beide Cyclopropene sollten während der Pyrolyse 1-Ethyl-1-methyl-vinyliden (**24**) bilden, das dann bevorzugt zum 2-Pentin (**26**) isomerisieren müßte.



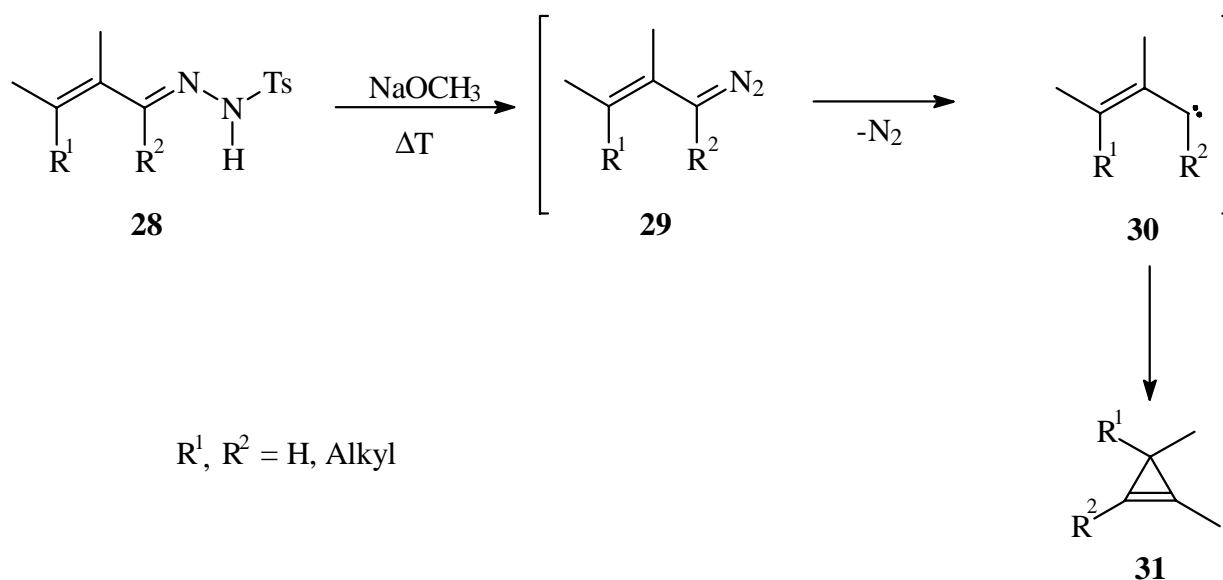
Die Alkinbildungstendenz sollte für beide Cyclopropene groß sein, da dies bei ähnlichen Cyclopropenen wie z. B. 1-Methylcyclopropen (**27**) bereits beobachtet wurde^[13]. Zudem besitzen **23** und **25** aufgrund ihrer geringen Molekülmasse den Vorteil, das die Anzahl der potentiellen Pyrolyseprodukte begrenzt ist und andere, störende Reaktionen ausgeschlossen werden können.

2. Hauptteil

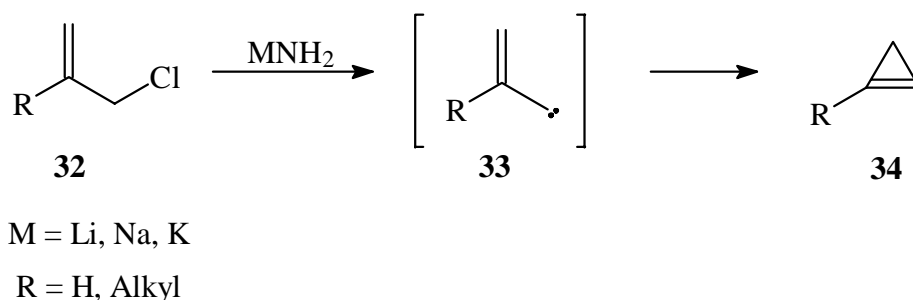
2.1 Synthese alkylierter Cyclopropene

In der Literatur sind verschiedene Methoden zur Herstellung von alkylsubstituierten Cyclopropenen bekannt. Die wichtigsten Verfahren gehen von funktionalisierten Cyclopropanen aus oder verlaufen über Vinylcarbenen^[14]. Im folgenden werden die wichtigsten Synthesemethoden kurz beschrieben.

Eine früher oft verwendete Synthese bildet die baseninduzierte Thermolyse von Tosylhydrazonen α,β -ungesättigter Aldehyde oder Ketone **28** (*Bamford-Stevens-Reaktion*)^[15,16]. Die Reaktion verläuft über ein Vinylcarben **30**, wobei durch Ringschluß das entsprechende Cyclopropen **31** gebildet wird. 3,3-disubstituierte Cyclopropene lassen sich so in guten Ausbeuten darstellen. Dagegen wird 1,3-Dimethylcyclopropen (**23**) nur in sehr geringer Ausbeute erhalten^[16].

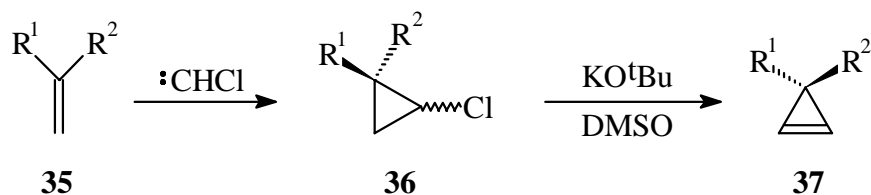


Ebenfalls über ein Vinylcarben **33** verläuft die Cyclopropendarstellung aus Vinylhalogeniden **32** mit Hilfe starker Basen, wie Metallamiden^[17] oder Lithiumalkylen^[18]. Die Reaktion eignet sich besonders gut für die Herstellung einfach substituierter Cyclopropene^[17,19].

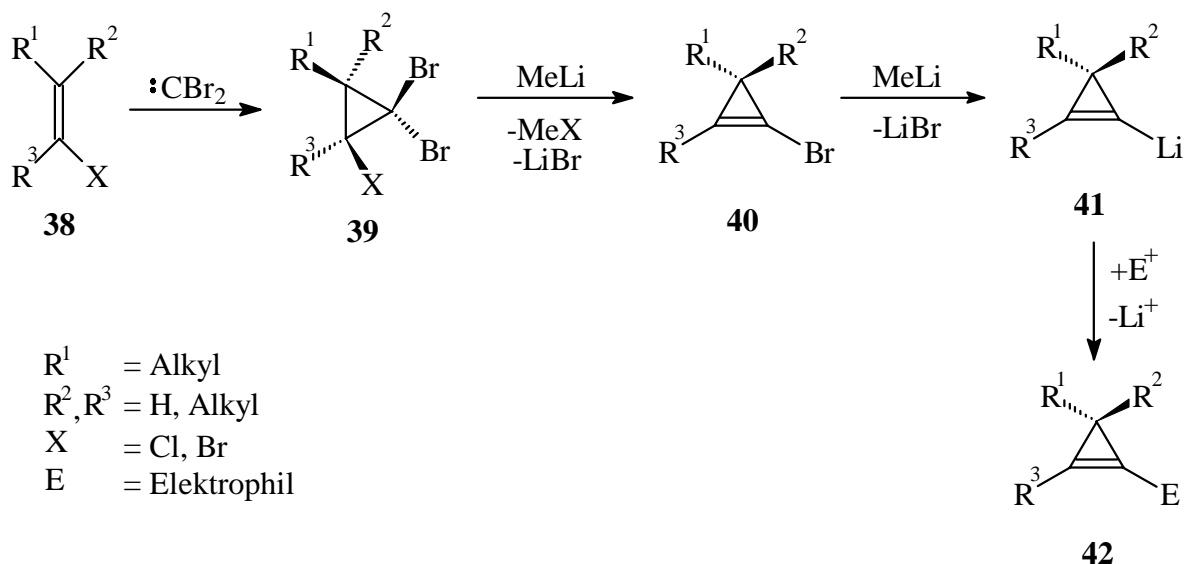


Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von Cyclopropenen insbesondere zur Synthese von 3,3-disubstituierten Derivaten, ist die 1,2-Dehydrohalogenierung von 1-Halogencyclopropanen **36**^[20]. 1-Halogencyclopropane lassen sich durch Addition von

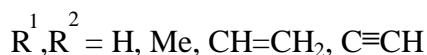
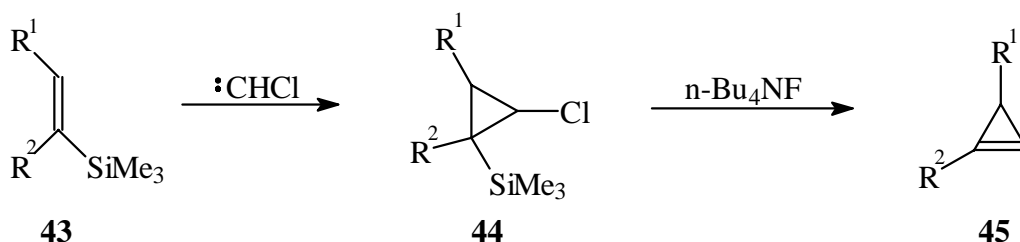
Monohalogencarben an Olefine **35** in guten Ausbeuten herstellen. Anschließende 1,2-Eliminierung mit KO-*t*-Bu in Dimethylsulfoxid (DMSO) liefert das Cyclopropen **37**.



Eine häufig verwendete Synthese für alkylierte Cyclopropene ist die 1,2-Dehalogenierung von 1,1,2-Trihalogencyclopropanen **39** mit Lithiumalkylen^[21-23]. 1,1,2-Trihalogencyclopropane sind leicht durch Cycloaddition von Dibromcarben an 1-Halogenolefinen **38** unter Phasentransferkatalysebedingungen zugänglich. Im nächsten Reaktionsschritt erfolgt ein Metall-Halogen austausch mit anschließender 1,2-Eliminierung zum 1-Halogencyclopropen **40**. Das sehr instabile **40** reagiert mit Alkyl-Lithium zum 1-Lithiumcyclopropen **41**, welches mit einer Vielzahl von Elektrophilen abgefangen werden kann.



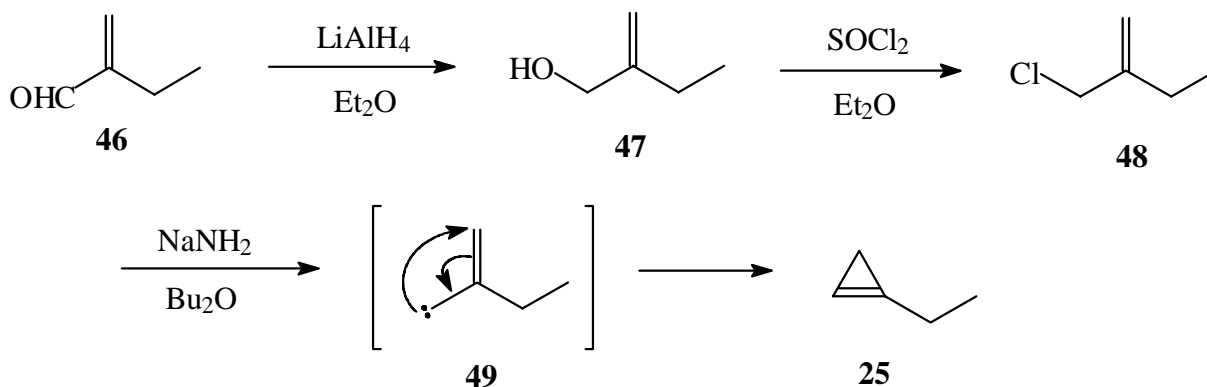
Unter sehr milden Bedingungen kann man durch fluoridinduzierte 1,2-Dehalosilylierung von 1-Halogen-2-trimethylsilylcyclopropan **44** thermisch sehr empfindliche Cyclopropene, wie 3-Vinylcyclopropen (**45**, $\text{R}^1 = \text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{R}^2 = \text{H}$)^[24] oder 3-Ethynylcyclopropen (**45**, $\text{R}^1 = \text{C}\equiv\text{CH}$, $\text{R}^2 = \text{H}$)^[25] herstellen. Das 1-Halogen-2-trimethylsilylcyclopropan lässt sich durch Carbenaddition von Vinylsilanen **43** gewinnen.



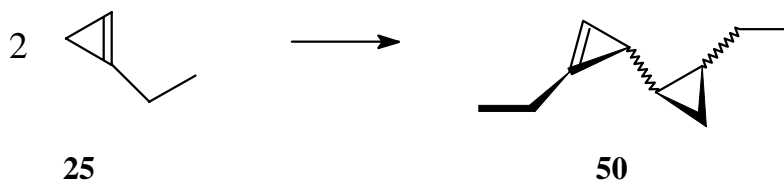
2.1.1 Darstellung von 1-Ethylcyclopropen (**25**)

Von *Arora et al.*^[19] wurde eine Synthese für **25** ausgehend von 2-(Chlormethyl)-1-buten (**48**) mit Natriumamid als Base ausgearbeitet. Die Reaktion verläuft über ein Vinylcarben **49** mit anschließendem Ringschluß (vgl. S. 5).

Dementsprechend wurde **48** durch Reduktion von 2-Ethylacrolein (**46**) mit Lithiumalanat zu 2-(Hydroxymethyl)-1-buten (**47**) (Versuch 1)^[26] und durch anschließende Chlorsubstitution^[27] mit Thionylchlorid (Versuch 2) in guten Ausbeuten erhalten. **25** konnte nach gaschromatischer Reinigung nur in Ausbeuten von 12 % erhalten werden, obwohl die Rohausbeute über 50 % (¹H-NMR, GC) betrug (Versuch 3). Vermutlich oligomerisiert ein Teil des Cyclopropens **25** während der gaschromatischen Trennung auf der Säule. Eine Desaktivierung der Säule mit Hexamethyldisilazan (HMDS) führte zu keiner Verbesserung der Ergebnisse.



25 polymerisiert im Tiefkühlfach langsam, kann jedoch in Lösung bei -26°C für mehrere Tage gelagert werden. Bei Raumtemperatur oligomerisiert **25** in Lösung innerhalb von wenigen Tagen, wobei im Gemisch drei verschiedene Dimere von **25** durch GC/MS-Kopplung nachgewiesen werden konnten. Die Tendenz zur En-Reaktion von nicht 3,3-disubstituierten Cyclopropenen ist schon mehrfach beobachtet worden^[28,29], so daß die Dimere vermutlich Produkte einer En-Reaktion sind.



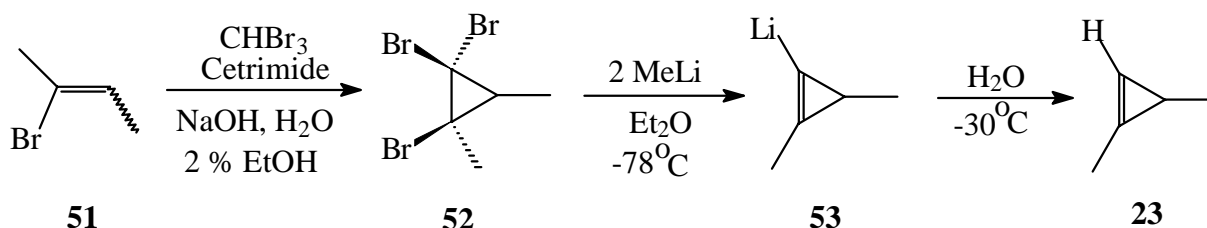
Die Dimere konnten jedoch durch präparative GC nicht isoliert werden.

2.1.2 Darstellung von 1,3-Dimethylcyclopropen (**23**)

23 wurde zuerst von *Closs et al.*^[16] aus dem Tosylhydrazon des Tiglinaldehyds in 4 % Ausbeute hergestellt (vgl. S. 5). Bessere Ausbeuten erhält man nach der Methode von *Baird et al.*^[23] ausgehend von 1,1,2-Tribrom-2,3-dimethylcyclopropan (**52**). Das Cyclopropan **52** läßt sich durch Cycloaddition von Dibromcarben mit 2-Brom-2-buten (**51**) unter Phasentransferkatalyse-

bedingungen in guten Ausbeuten herstellen (Versuch 4) ^[30]. Als Phasentransferkatalysator dient Cetrimide (Hexadecyltrimethylammoniumbromid). Um einen besseren Übergang zwischen wässriger und der organischen Phase und damit eine höhere Ausbeute zu erzielen, wurde der Reaktion 2 % Ethanol zugesetzt ^[31].

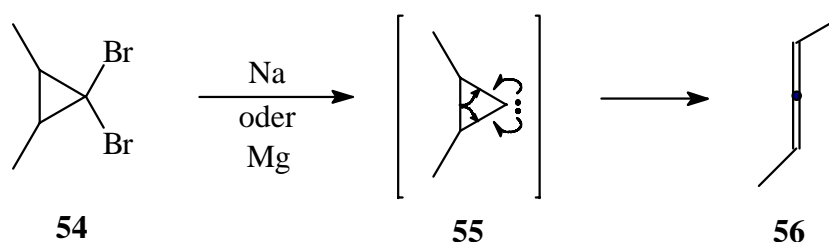
Die 1,2-Dehalogenierung von **52** zum Cyclopropan **23** verläuft wie auf Seite 6 beschrieben über das 2-Lithium-1,3-dimethylcyclopropan (**53**), wobei als Elektrophil H₂O verwendet wird (Versuch 5). Die Ausbeute der Reaktion beträgt 38 %. Die Rohausbeute liegt allerdings wie bei der Herstellung von **25** erheblich höher: 60 % (¹H-NMR, GC). Auch hier dürfte ein Teil des Cyclopropens während der gaschromatischen Reinigung durch Polymerisation auf der Säule verloren gegangen sein.



Der Kohlenwasserstoff **23** zersetzt sich bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden, ist aber im Tiefkühlfach (-26°C) längere Zeit haltbar.

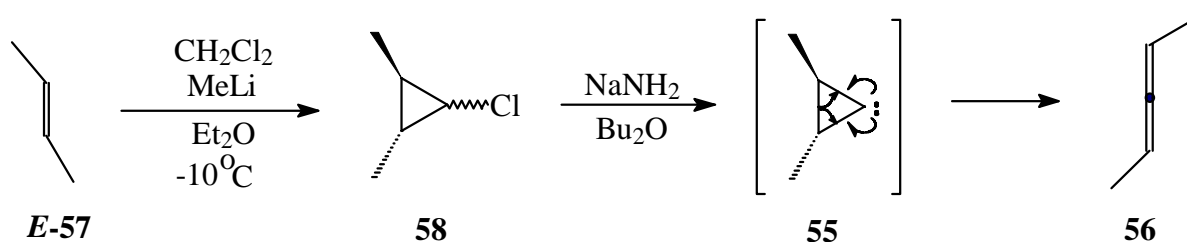
2.2 Synthese von 2,3-Pentadien (**56**)

Nach *LaFlamme* und von *E. Doering* ^[32] lässt sich **56** aus 1,1-Dibrom-2,3-dimethylcyclopropan (**54**) mit Natrium oder Magnesium über ein Cyclopropylcarben-Intermediat **55** ^[33] herstellen.



Für die Synthese von **56** wurde eine modifizierte Methode verwendet. Dabei wird **55** aus 1-Chlor-2,3-dimethylcyclopropan (**58**) mit Hilfe von frisch zubereiteten Natriumamid gebildet, das dann zu **56** mit 9 % Ausbeute umlagert (Versuch 7).

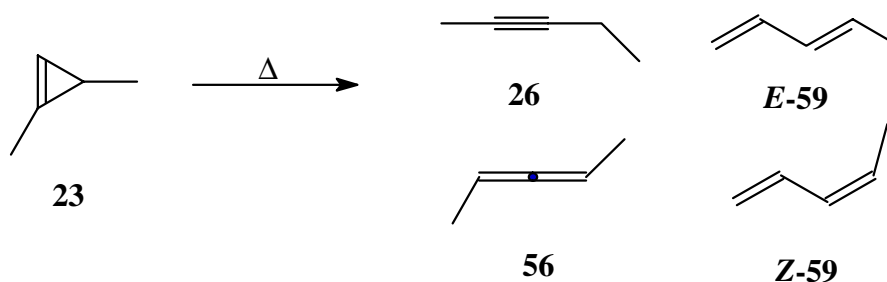
Die Vorstufe **58** wurde durch Addition von Monochlorcarben aus *E*-2-Buten (**57**) nach der Vorschrift von *Closs et al.* ^[34] erhalten (Versuch 6). Bei Verwendung von Methyllithium statt *n*-Butyllithium konnte die Ausbeute auf 46 % gesteigert werden.



2.3 Pyrolyse im statischen System

Um vor den kinetischen Pyrolysemessungen Informationen über die Pyrolyseprodukte und deren Zusammensetzung zu erhalten, wurde eine Pyrolyse von **23** im statischen System durchgeführt. Dabei lassen sich unter analogen Verhalten zur kinetischen Gasphasenpyrolyse Substanzmengen größer als 50 mg pyrolysieren. Die Pyrolyseprodukte können dann mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie aufgetrennt und danach charakterisiert werden. Die Pyrolysebedingungen wurden so gewählt, daß **23** sich vollständig umsetzt und ein möglichst großer Anteil von Pyrolyseprodukten erhalten wird.

Bei 255°C konnten bei einer Reaktionszeit von 55 min vier Produkte identifiziert werden (Versuch 8): 2,3-Pentadien (**56**), *E*-1,3-Pentadien (*E*-**59**), *Z*-1,3-Pentadien (*Z*-**59**) und 2-Pentin (**26**). Außerdem entstanden bei der Pyrolyse 69% Oligomere von **23** (GC-MS), was vermutlich auf die zu groß eingesetzte Menge von **23** zurückzuführen ist.



Vermutlich ist auch **25** bei der Reaktion entstanden. Es konnte jedoch aufgrund der schnellen Isomerisierung zu 1,2-Pentadien (**60**), *E*-**59**, *Z*-**59** und **26**, sowie auf die große Menge eingesetzten **23** nicht nachgewiesen werden.

Bei der Pyrolyse wird folgende Produktzusammensetzung erhalten (¹H-NMR und GC-Analyse):

Tabelle 2.1: Produktzusammensetzung des Pyrolysegemisches aus 23

Pyrolyseprodukt	Produktzusammensetzung	Produktzusammensetzung
	in %	ohne Oligomere in %
1-Ethylcyclopropen (25)	0.0	0.0
2,3-Pentadien (56)	0.2	0.7
<i>E</i> -1,3-Pentadien (<i>E</i> - 59)	3.3	11
<i>Z</i> -1,3-Pentadien (<i>Z</i> - 59)	1.5	5.3
2-Pentin (26)	26	83
Oligomere von 23	69	

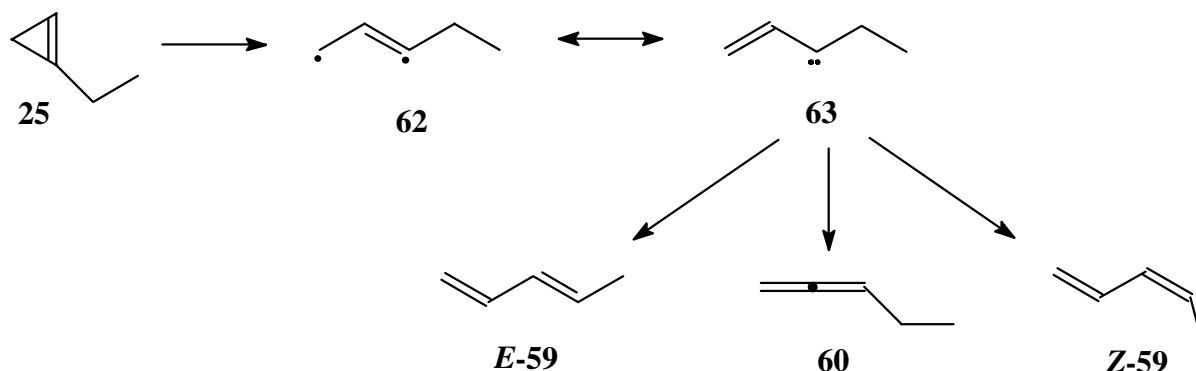
Die Produktzusammensetzung ohne internen Standard und Oligomere stimmt relativ gut mit den Werten überein, die bei der kinetischen Gasphasenthermolysen ermittelt wurden (siehe Tabelle 2.6, Seite 16).

2.4 Kinetische Untersuchung von 1-Ethylcyclopropen (**25**) und 1,3-Dimethylcyclopropen (**23**)

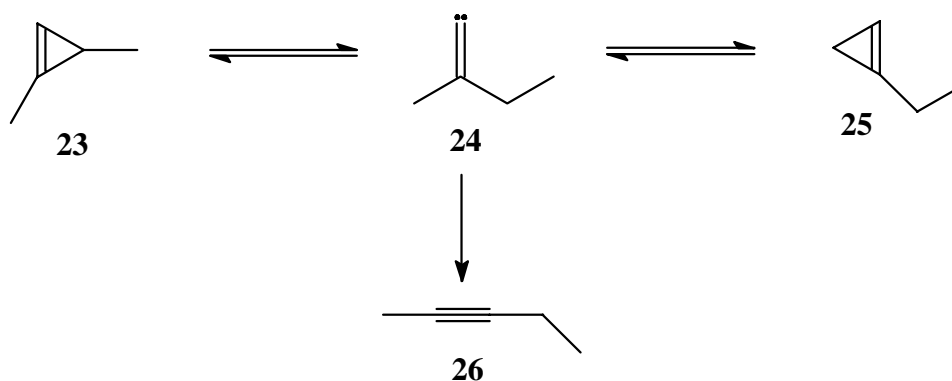
Die kinetischen Untersuchungen wurden an einer Hochvakuumanlage mit statischem Reaktor durchgeführt (Abschnitt 3.4 ab Seite 55 und Abbildung 3.1).

Die Probe des bei der Pyrolyse verwendeten 1-Ethylcyclopropens (**25**) enthielt herstellungsbedingt ca. 1.2% (GC) einer Verunreinigung, die nicht identifiziert werden konnte. Außerdem enthielt die Probe ca. 0.4% Isopren (**61**) (GC). Es wurden während der Pyrolyse keine Massenverluste der Verunreinigungen beobachtet, so daß man diese als inert betrachten konnte. Oligomere von **25**, die sich trotz Lagerung im Tiefkühlfach (-30°C) bildeten, konnten durch Tieftemperaturdestillation entfernt werden. Um solche Oligomerisationsreaktionen zu vermeiden, wurde ein Teil der Probe in *n*-Decan aufbewahrt. Vor der Pyrolyse wurde das *n*-Decan durch Tieftemperaturdestillation entfernt.

Bei der Pyrolyse von **25** konnten alle Produkte anhand der Retentionszeiten der GC-Signale und durch ¹H-NMR-Analyse (siehe Abschnitt 3.4.5, Seite 59ff) identifiziert werden. Es entstanden zum einen 1,2-Pentadien (**60**), *E*-1,3-Pentadien (*E*-**59**) und *Z*-1,3-Pentadien (*Z*-**59**), die ausschließlich aus dem Vinylcarben **63** mit anschließender 1,2-H-Umlagerung gebildet werden.



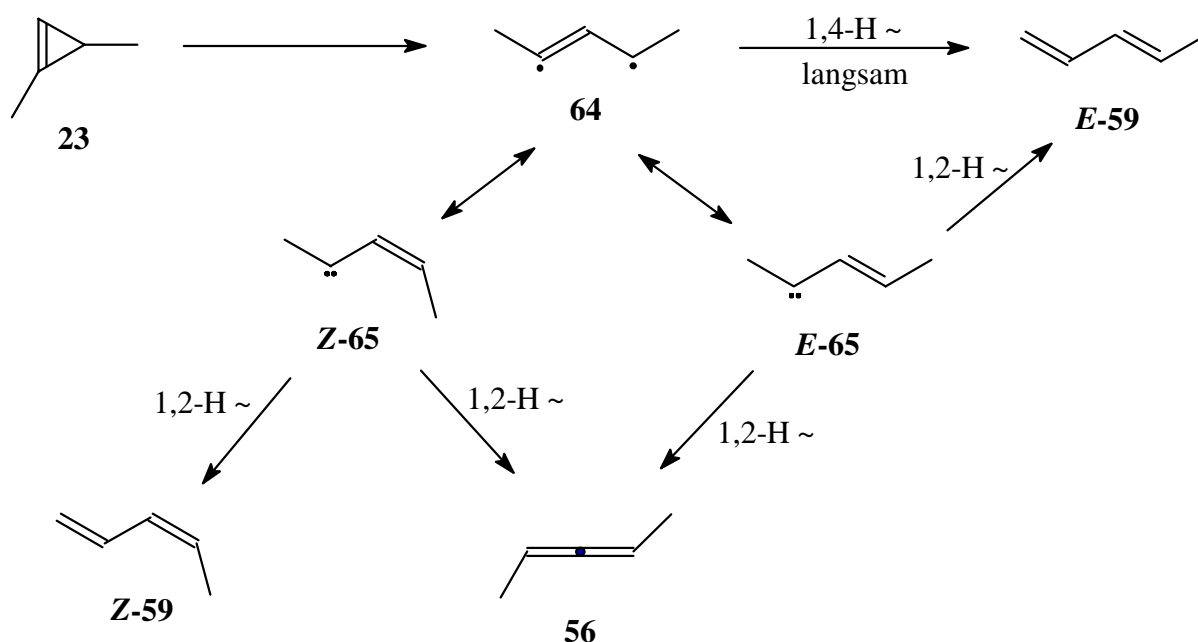
Außerdem entstanden bei der Pyrolyse 2-Pentin (**26**) und überraschenderweise über 10% des Cyclopropens **23**. Die Bildung von **23** bei der Pyrolyse von **25** zeigt eindrucksvoll eine thermische Cyclopropen-Cyclopropen-Isomerisierung, die reversibel über das 1-Ethyl-1-methylvinyliden (**24**) verläuft. Zugleich wird damit die Existenz des Vinylidens **24** als Pyrolyse-Intermediat bewiesen. Auch das 2-Pentin (**26**) entsteht aus dem Vinyliden **24** mit anschließender 1,2-Methylumlagerung.



Die Probe des bei der Pyrolyse verwendeten 1,3-Dimethylcyclopropens (**23**) enthielt herstellungsbedingt ca. 0.2% Isopren (**61**) (GC) und ca. 0.2% Diethylether (GC). Diese verhielten sich jedoch während der Pyrolysen inert und konnten somit ebenfalls als interner Standard dienen.

Bei der Pyrolyse von **23** konnten alle Pyrolyseprodukte durch Vergleich der Retentionszeiten (GC) und durch ^1H -NMR-Analyse (Versuch 8) identifiziert werden. Bei der Pyrolyse entstanden 2,3-Pentadien (**56**), *E*-1,3-Pentadien (*E*-**59**), *Z*-1,3-Pentadien (*Z*-**59**), 2-Pentin (**26**) und über 1 % 1-Ethylcyclopropen (**25**). Der Nachweis des Cyclopropens **25** als Pyrolyseprodukt von **23** bestätigt nachhaltig die Cyclopropen-Cyclopropen-Isomerisierung und die Reversibilität der Vinylidenbildung.

Die Entstehung des Diens *E*-**59** erfolgt ausgehend von **23** entweder über das Diradikal **64** mit anschließender 1,4-H-Umlagerung oder über das Vinylcarben *E*-**65** via 1,2-H-Umlagerung. Das Dien *Z*-**59** entsteht bei der Pyrolyse von **23** aus dem *Z*-Vinylcarben *Z*-**65**. 2,3-Pentadien (**56**) entsteht sowohl aus dem *E*-Vinylcarben *E*-**65** als auch aus dem entsprechenden *Z*-Isomer *Z*-**65**.



Anhand der unten aufgeführten GC-Spektren kann man deutlich die Entstehung der Pyrolyseprodukte sowie die Entstehung des jeweilig anderen Cyclopropens erkennen.

Abbildung 2.1: Pyrolyse von 25 :

Run 83: Reaktionsbedingungen: $T = 198.7^\circ\text{C}$, $t = 600$ min, ODPN-Säule, 40°C

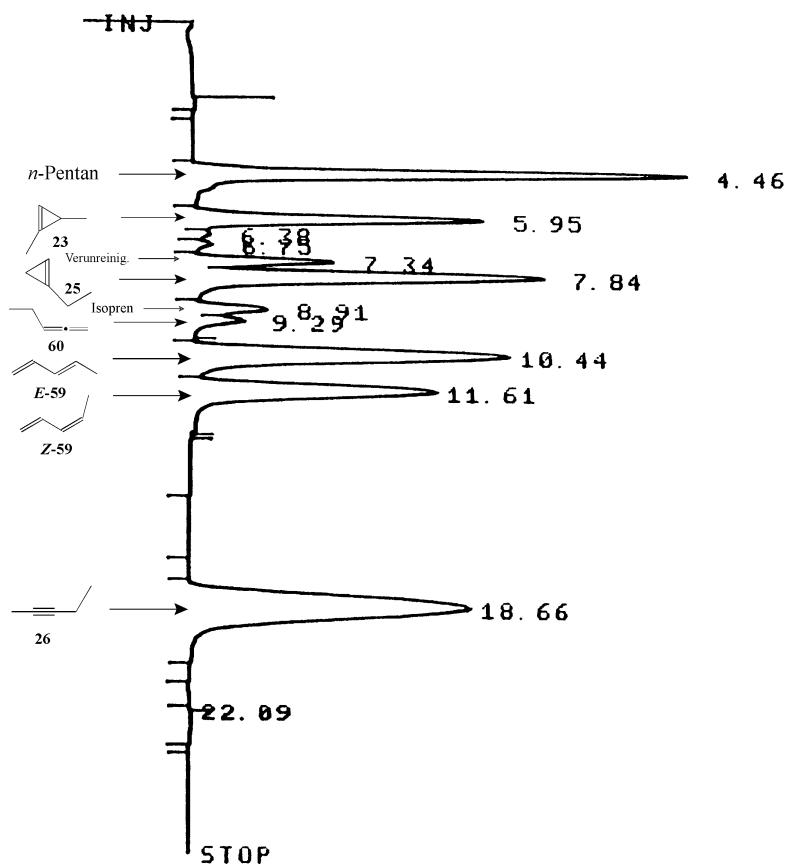
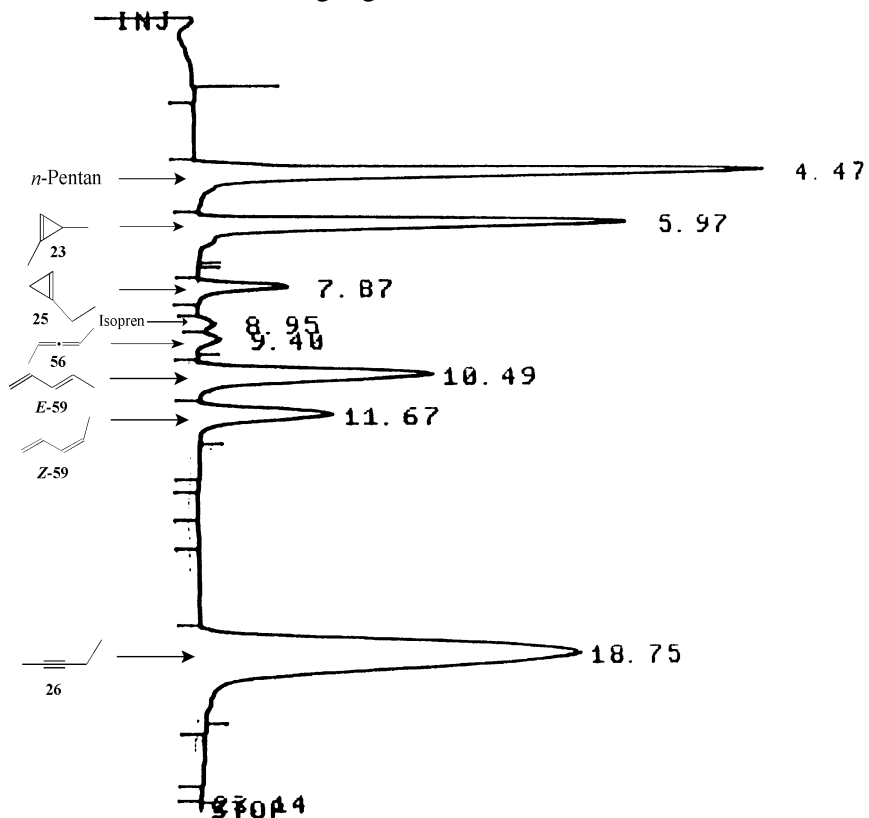


Abbildung 2.2: Pyrolyse von 23 :

Run 74: Reaktionsbedingungen: $T = 208.4^\circ\text{C}$, $t = 480$ min, ODPN-Säule, 40°C



2.4.1 Abhängigkeit von der Reaktionszeit

Bei jeder gemessenen Temperatur wurden jeweils sieben bis neun Pyrolysen ausgeführt. Dabei wurden die Reaktionszeiten so gewählt, daß die erzielten Umsätzen zwischen 1 % bis 91 % lagen. Die Reaktionszeiten reichten somit für **23** von 5 min (248.4°C) bis 15 h (208.4°C) und für das Cyclopropen **25** von 5 min (238.6°C) bis 15 h (198.7°C). Um systematische Fehler auszuschalten, wurden die Meßzeiten in einer willkürlichen Reihenfolge gewählt. Die Pyrolysen wurden im Temperaturintervall von ca. 10°C über einen Temperaturbereich von 50°C durchgeführt.

Die Meßergebnisse sind in Tabelle 2.2 bis Tabelle 2.12 wiedergegeben. Für die niedrigste und höchste Temperatur sind die entsprechenden Diagramme (Abbildung 2.3 bis Abbildung 2.7) angegeben.

Die Produktverteilung der Pyrolyse von **25** unterscheidet sich von der des Cyclopropens **23** erheblich. Deshalb beobachtet man aufgrund der Entstehung des jeweiligen anderen Cyclopropens während der Pyrolyse eine zeitabhängige Produktverteilung. Es wurde jeweils die Produktzusammensetzung bei einer bestimmten Temperatur als repräsentatives Beispiel ausgewählt. Für **25** ist die Produktzusammensetzung in Tabelle 2.7 und Abbildung 2.5 aufgeführt, und von **23** in Tabelle 2.13 und Abbildung 2.8.

Tabelle 2.2: Prozentualer Umsatz von 25 bei $T = 198.7^\circ\text{C}$

t / min	25	23	60	E-59	Z-59	26
10	97.90	0.48	-	0.64	0.34	0.65
30	93.91	1.27	-	1.93	1.01	1.87
60	88.11	2.48	0.08	3.73	1.95	3.65
120	77.46	4.56	0.15	7.02	3.64	7.16
300	52.30	8.69	0.34	14.97	7.72	15.98
450	37.07	10.35	0.54	19.92	10.22	21.90
600	25.57	10.87	0.52	23.57	12.36	27.09
900	13.46	10.40	0.60	27.67	14.29	33.56

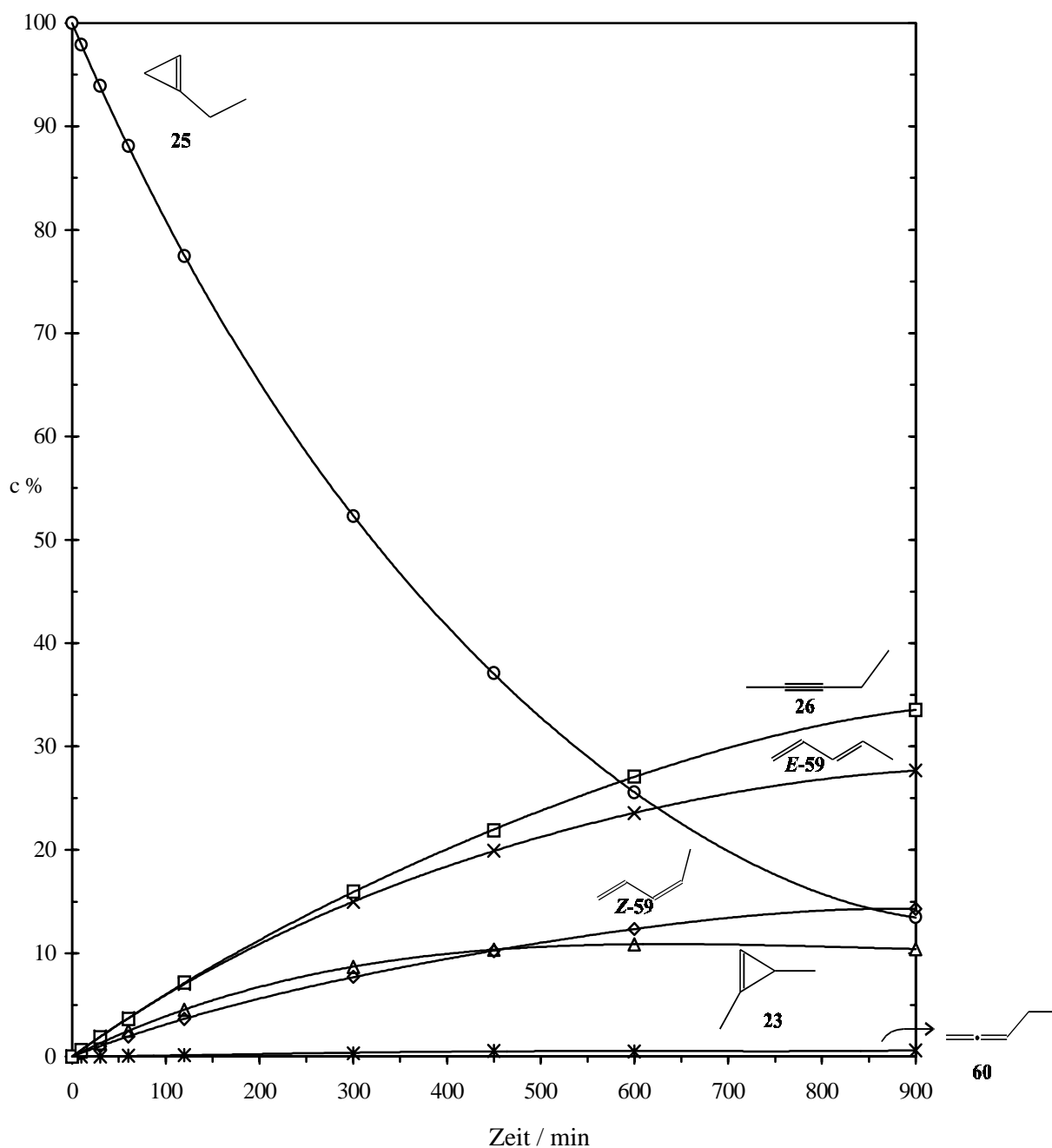
Abbildung 2.3: Zeitabhängigkeit des prozentualen Umsatzes von 25 bei $T = 198.7^\circ\text{C}$ 

Tabelle 2.3: Prozentualer Umsatz von 25 bei $T = 208.4^{\circ}\text{C}$

t / min	25	23	60	E-59	Z-59	26
10	95.88	0.96	-	1.44	0.58	1.11
20	91.86	1.90	-	2.65	0.76	2.82
40	82.79	3.44	0.04	5.51	2.88	5.34
80	67.79	6.05	0.24	10.09	5.41	10.42
120	55.35	8.08	0.37	14.08	7.40	14.71
180	40.85	9.63	0.42	18.67	9.85	19.45
240	31.17	10.64	0.55	22.10	11.46	24.07
360	16.52	10.30	0.65	26.96	14.18	31.39

Tabelle 2.4: Prozentualer Umsatz von 25 bei $T = 218.5^{\circ}\text{C}$

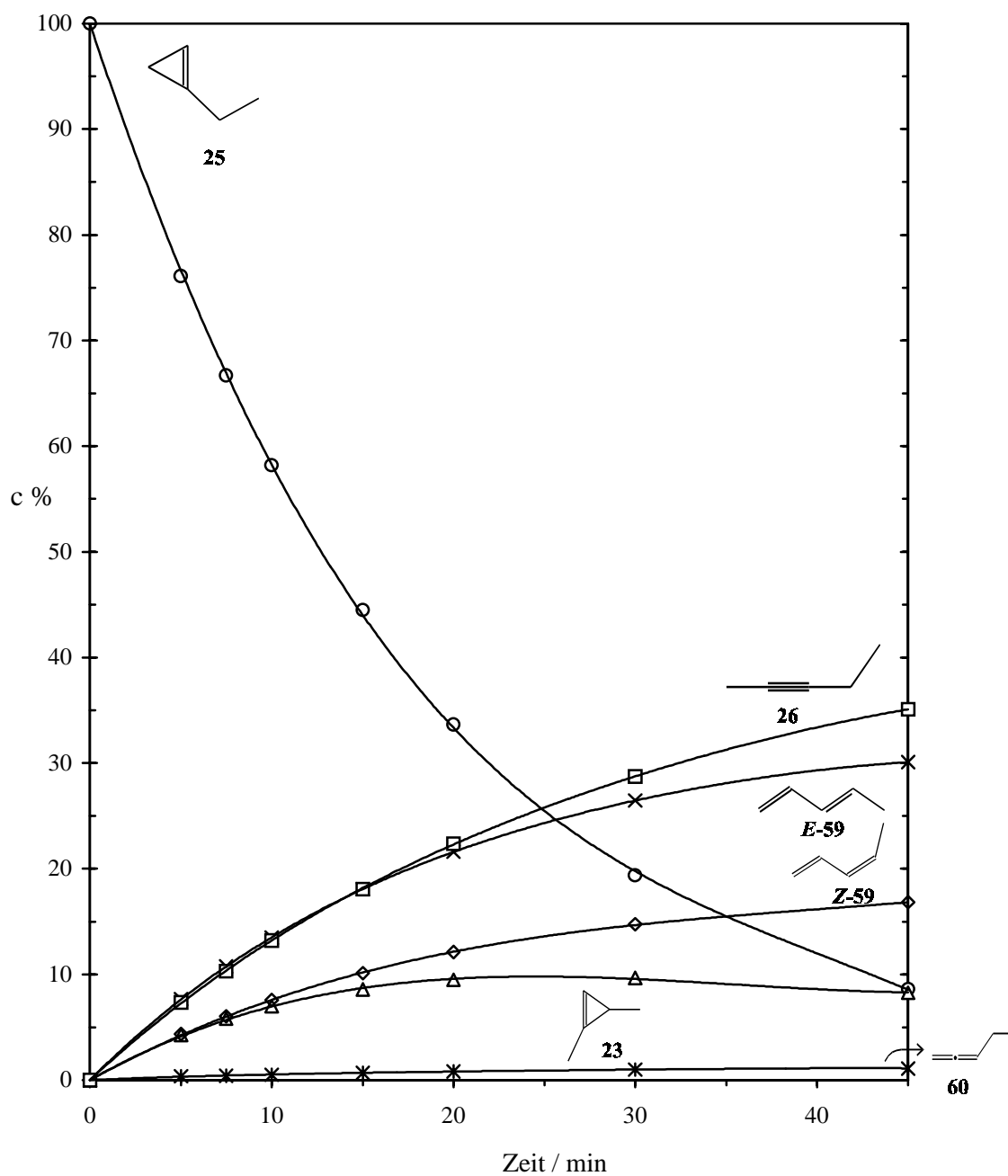
t / min	25	23	60	E-59	Z-59	26
5	94.48	1.09	-	1.77	1.00	1.65
10	89.23	2.15	-	3.40	1.84	3.37
20	79.96	3.77	0.25	6.32	3.46	6.24
30	70.87	5.47	0.38	9.13	4.97	9.18
60	50.26	8.42	0.55	15.85	8.59	16.34
90	35.70	9.95	0.50	20.74	11.17	21.93
120	25.34	10.32	0.61	24.08	12.95	26.72
180	12.65	9.75	0.86	28.47	15.20	33.06

Tabelle 2.5: Prozentualer Umsatz von 25 bei $T = 227.5^{\circ}\text{C}$

t / min	25	23	60	E-59	Z-59	26
5	88.43	2.20	0.08	3.64	2.13	3.53
10	79.82	3.74	0.15	6.47	3.59	6.22
20	63.19	6.43	0.32	11.88	6.58	11.58
30	49.80	8.12	0.48	15.93	8.73	16.94
45	35.13	9.87	0.59	21.02	11.45	21.93
60	25.07	9.99	0.61	24.42	13.36	26.55
75	17.63	9.88	0.94	26.79	14.65	30.12
90	12.39	9.34	0.75	28.80	15.64	33.05

Tabelle 2.6: Prozentualer Umsatz von 25 bei $T = 238.6^\circ\text{C}$

t / min	25	23	60	<i>E</i> -59	<i>Z</i> -59	26
5	76.07	4.27	0.35	7.65	4.34	7.34
7.5	66.67	5.79	0.43	10.74	6.05	10.32
10	58.20	6.99	0.51	13.49	7.59	13.22
15	44.47	8.59	0.69	18.08	10.10	18.08
20	33.63	9.48	0.82	21.60	12.10	22.39
30	19.40	9.68	0.99	26.45	14.74	28.73
45	8.61	8.28	1.11	30.09	16.82	35.09

Abbildung 2.4: Zeitabhängigkeit des prozentualen Umsatzes von 25 bei $T = 238.6^\circ\text{C}$ 

Bei der Produktverteilung von **25** ist aufgrund der Isomerisierung von **23** eine Zunahme von **26** bei gleichzeitiger Abnahme von **23** zu beobachten.

Tabelle 2.7: Prozentuale Produktzusammensetzung von 25 bei $T = 238.6^{\circ}\text{C}$

t / min	23	60	<i>E</i> -59	<i>Z</i> -59	26
5	17.84	1.45	31.97	18.12	30.67
7.5	17.38	1.30	32.22	18.14	30.96
10	16.72	1.21	32.27	18.16	31.63
15	15.47	1.25	32.56	18.20	32.55
20	14.28	1.23	32.54	18.23	33.74
30	12.01	1.23	32.81	18.29	35.64
45	9.06	1.21	32.93	18.40	38.39

Abbildung 2.5: Zeitabhängigkeit der Produktzusammensetzung von 25 bei $T = 238.6^{\circ}\text{C}$

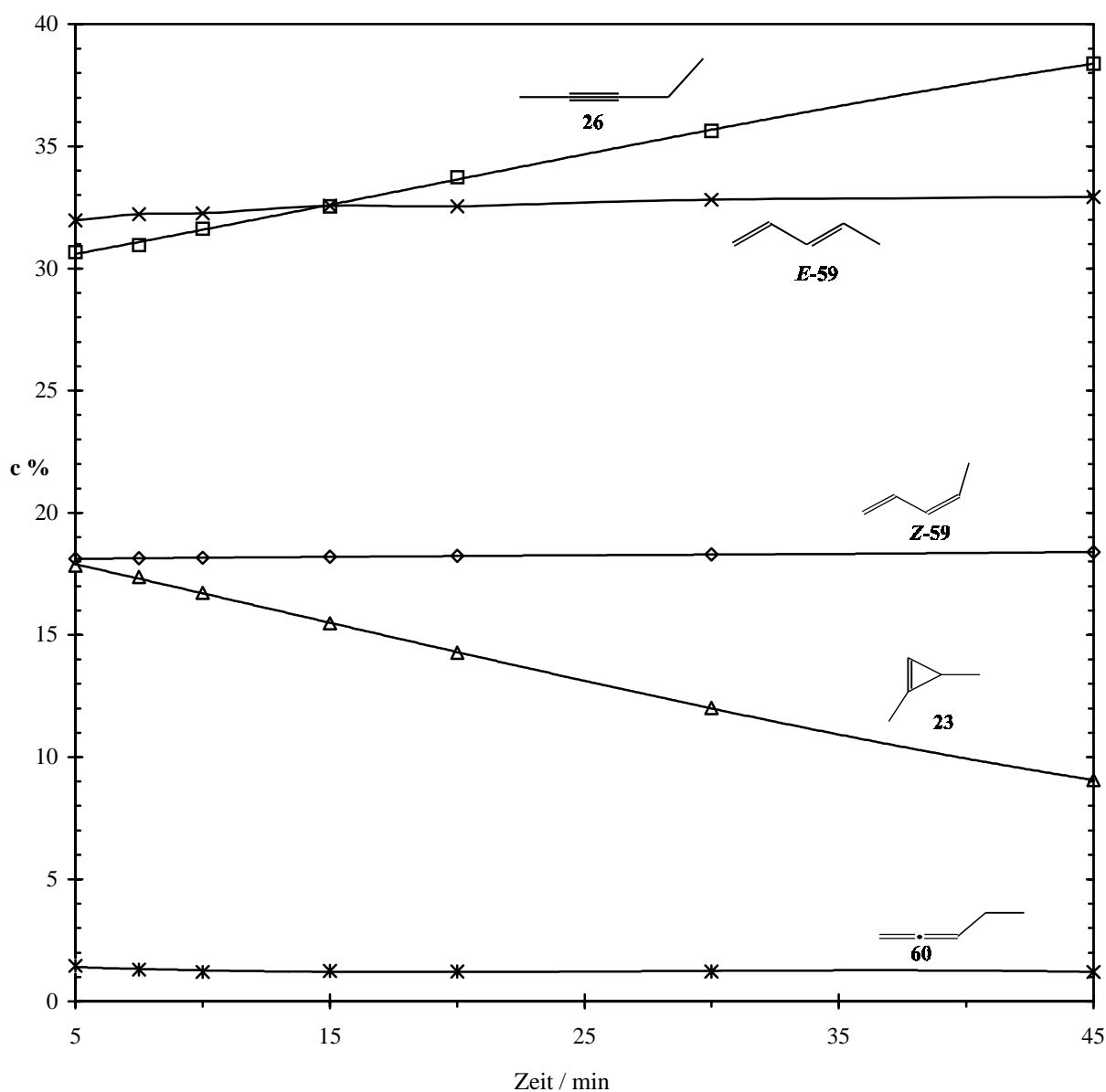


Tabelle 2.8: Prozentualer Umsatz von 23 bei $T = 208.4^{\circ}\text{C}$

t / min	23	25	56	<i>E</i> -59	<i>Z</i> -59	26
5	98.90	0.08	-	0.12	-	0.90
10	97.92	0.11	-	0.25	-	1.72
30	93.33	0.31	-	0.65	0.26	5.45
60	87.39	0.53	-	1.21	0.46	10.41
120	75.82	0.85	0.08	2.31	0.87	20.07
300	50.62	1.12	0.19	5.01	1.96	41.11
480	33.57	0.96	0.22	6.85	2.67	55.73
600	25.01	0.79	0.29	7.86	3.07	62.97
900	12.74	0.48	0.29	9.36	3.71	73.43

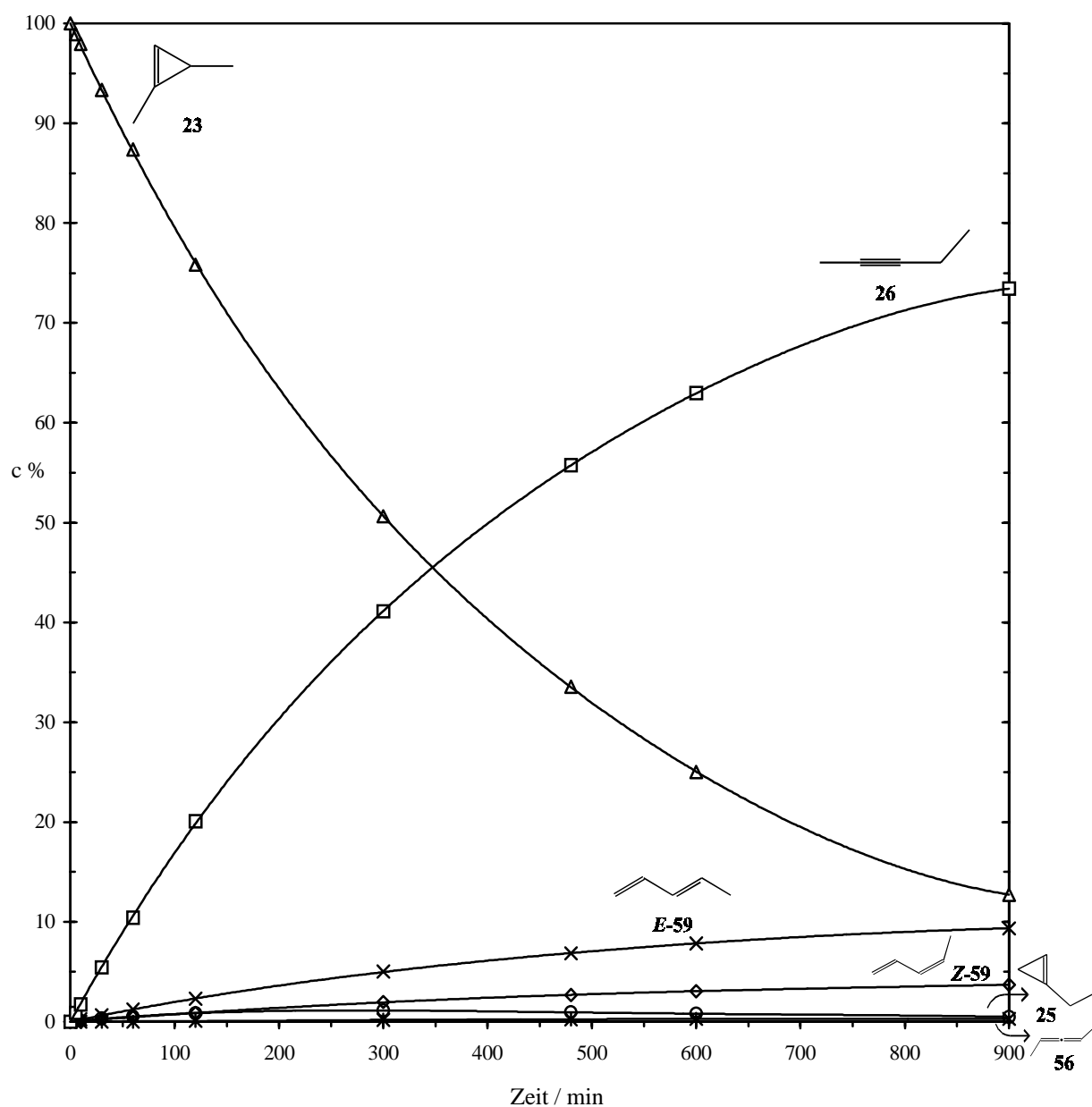
Abbildung 2.6: Zeitabhängigkeit des prozentualen Umsatzes von 23 bei $T = 208.4^{\circ}\text{C}$ 

Tabelle 2.9: Prozentualer Umsatz von 23 bei $T = 218.5^{\circ}\text{C}$

t / min	23	25	56	E-59	Z-59	26
10	95.05	0.23	-	0.48	0.17	4.08
20	90.08	0.44	-	1.00	0.40	8.07
40	80.74	0.73	0.09	1.93	0.75	15.74
80	65.95	1.06	0.05	3.51	1.36	28.06
120	53.32	1.16	0.17	4.95	2.00	38.38
180	39.15	1.06	0.25	6.550	2.62	50.42
240	28.64	0.92	0.26	7.69	3.08	59.42
300	20.92	0.73	0.33	8.53	3.46	66.02

Tabelle 2.10: Prozentualer Umsatz von 23 bei $T = 227.5^{\circ}\text{C}$

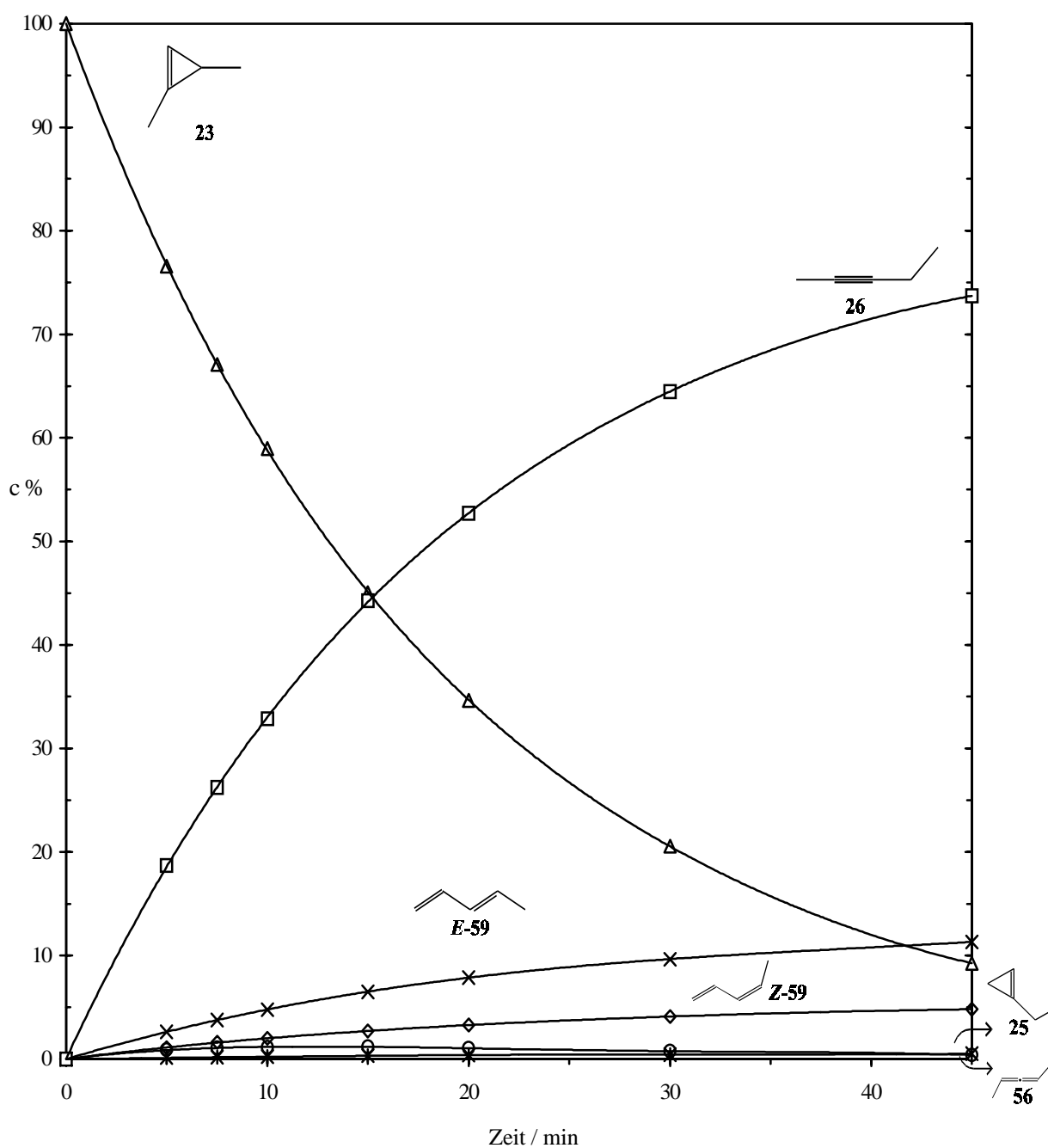
t / min	23	25	56	E-59	Z-59	26
5	94.81	0.27	-	0.56	0.16	4.20
10	89.77	0.48	-	1.06	0.42	8.28
30	71.92	0.98	0.12	2.98	1.17	22.84
60	51.28	1.16	0.21	5.33	2.11	39.88
90	37.14	1.09	0.21	7.00	2.79	51.79
120	27.35	0.88	0.32	8.24	3.32	59.87
150	19.94	0.72	0.37	9.09	3.74	66.16
180	14.41	0.53	0.37	9.85	4.06	70.77

Tabelle 2.11: Prozentualer Umsatz von 23 bei $T = 238.6^{\circ}\text{C}$

t / min	23	25	56	E-59	Z-59	26
5	88.30	0.53	-	1.18	0.51	9.48
10	77.81	0.84	0.07	2.46	0.99	17.83
20	60.00	1.13	0.14	4.41	1.75	32.53
30	44.75	1.16	0.27	6.58	2.62	44.62
45	31.82	1.01	0.31	7.92	3.36	55.61
60	22.06	0.74	0.33	9.20	3.81	63.87
75	14.86	0.54	0.44	9.89	4.20	70.07

Tabelle 2.12: Prozentualer Umsatz von 23 bei $T = 248.4^{\circ}\text{C}$

t / min	23	25	56	<i>E</i> -59	<i>Z</i> -59	26
5	76.56	0.89	0.12	2.63	1.10	18.70
7.5	67.09	1.08	0.17	3.78	1.63	26.24
10	58.98	1.16	0.22	4.78	2.00	32.85
15	45.04	1.17	0.3331	6.50	2.71	44.27
20	34.66	1.07	0.38	7.88	3.29	52.72
30	20.56	0.76	0.44	9.66	4.11	64.47
45	9.26	0.39	0.52	11.32	4.81	73.71

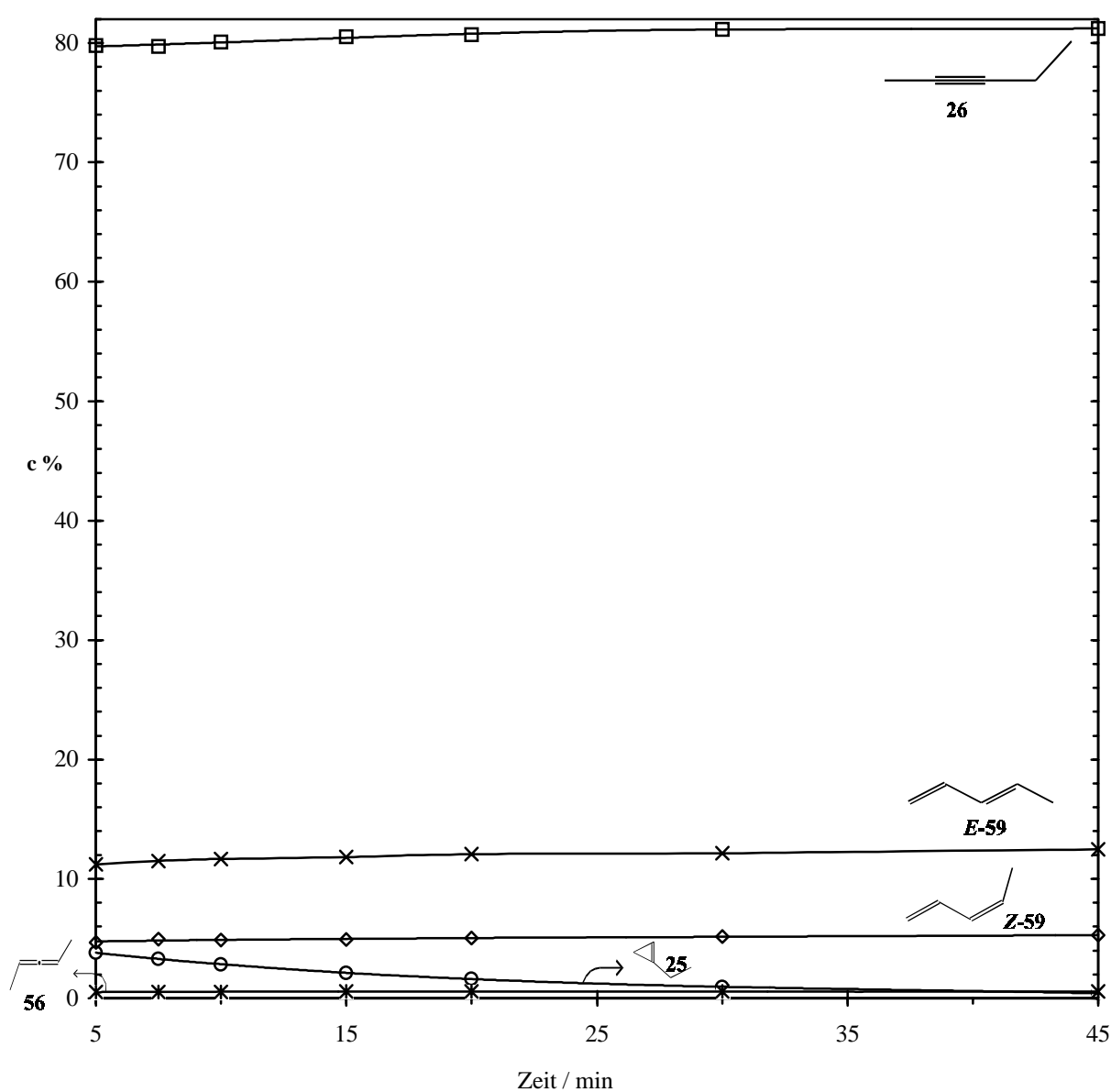
Abbildung 2.7: Zeitabhängigkeit des prozentualen Umsatzes von 23 bei $T = 248.4^{\circ}\text{C}$ 

Bei der Produktverteilung der Pyrolyse von **23** ist aufgrund der Weiterreaktion des gebildeten **25** eine Abnahme von **25** und eine Zunahme von **26** zu beobachten.

Tabelle 2.13: Prozentuale Produktzusammensetzung von 23 bei $T = 248.4^{\circ}\text{C}$

t / min	25	56	<i>E</i> -59	<i>Z</i> -59	26
5	3.81	0.51	11.21	4.68	79.79
7.5	3.30	0.53	11.49	4.95	79.73
10	2.83	0.54	11.65	4.89	80.09
15	2.12	0.57	11.83	4.92	80.55
20	1.64	0.58	12.05	5.04	80.69
30	0.95	0.55	12.16	5.17	81.16
45	0.43	0.58	12.48	5.30	81.23

Abbildung 2.8: Zeitabhängigkeit der Produktzusammensetzung von 23 bei $T = 248.4^{\circ}\text{C}$



Eine Überprüfung der Massenbilanz ergab, daß sehr geringe Massenverluste während der Pyrolyse auftreten. Sie lagen für **25** bei 0.1 % (kurze Reaktionszeiten) bis zu 5.3 % (lange Reaktionszeiten). Bei **23** lag die Massendifferenz bei 0.2 % (kurze Reaktionszeiten) bis zu 1.1 % (lange Reaktionszeiten).

Eine Wiederholung einiger Pyrolysen zur Reproduzierbarkeit der Meßdaten ergab eine sehr geringe und weit innerhalb der Meßgenauigkeit liegende Abweichung von 0.02 % (Hauptprodukte) bis 3.6 % (beim Allen).

2.4.2 Abhängigkeit vom Druck

Bei allen Messungen wurde bei einem Gasdruck von 51 ± 4 Torr gearbeitet. Nach der *Lindemann-Theorie*^[35,36] können kleine Moleküle mit weniger als fünf C-Atome eine signifikante Druckabhängigkeit ihrer Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung aufweisen. So können diese einen drastischen Abfall erleiden, wenn in der Nähe des sogenannten "Fall-Off"-Bereiches gemessen wird. In diesem Bereich verliert das zugrundeliegende Zeitgesetz erster Ordnung seine Gültigkeit und es liegt ein Zeitgesetz zweiter Ordnung vor.

Um sicherzustellen, daß die Pyrolysen nicht im "Fall-Off"-Bereich gemessen werden, wurden einige Messungen bei 50 % Umsatz und niedrigeren Druck durchgeführt. Es wurde nur bei Drücken kleiner als 10 Torr eine signifikante Änderung des Umsatzes festgestellt. Man erkennt aus den in Tabelle 2.14 und Tabelle 2.15 angegebenen Werten die Tendenz, daß bei geringeren Druck sich weniger Cyclopropan umsetzt.

Tabelle 2.14: Druckabhängigkeit von 25 bei $t = 60$ min und $T = 218.5^\circ\text{C}$

Druck/Torr	Umsatz in %					
	25	23	60	E-59	Z-59	26
50	50.26	8.42	0.55	15.85	8.59	16.34
28	50.99	8.37	0.56	15.56	8.43	16.08
12	51.40	8.33	-	15.99	8.26	16.02
7.15	53.69	7.59	-	14.54	8.50	15.66

Abbildung 2.9: Druckabhängigkeit des Umsatzes von 25 bei $t = 60$ min und $T = 218.5^\circ\text{C}$

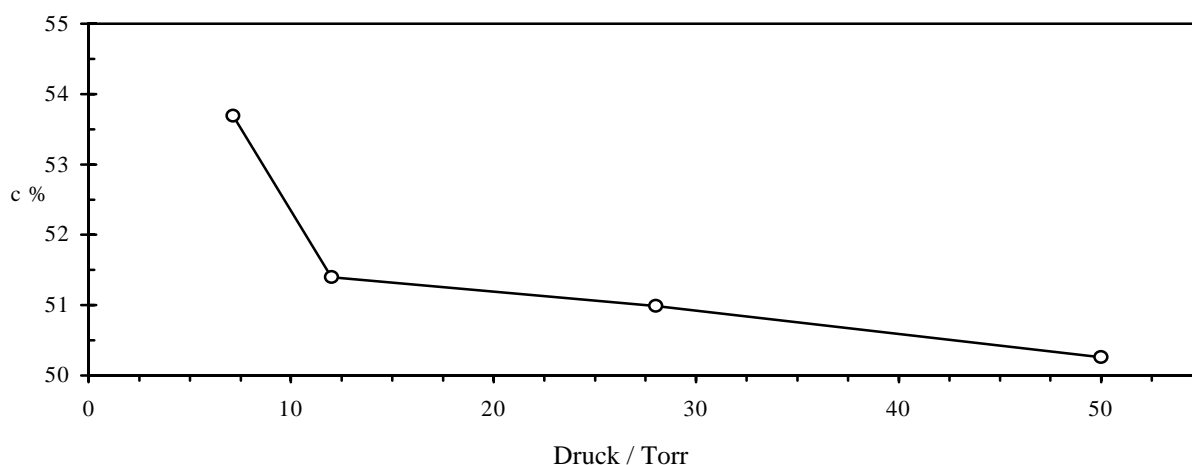
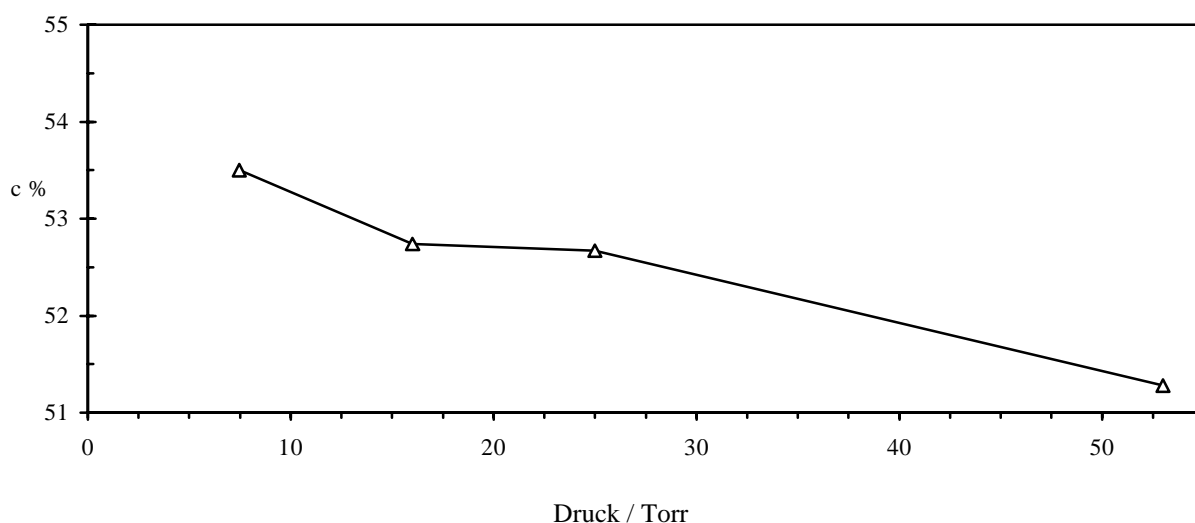


Tabelle 2.15: Druckabhängigkeit von 23 bei $t = 60$ min und $T = 227.5^\circ\text{C}$

Druck/Torr	Umsatz in %					
	23	25	56	E-59	Z-59	26
53	51.28	1.16	0.21	5.33	2.11	39.88
25	52.67	1.13	0.15	5.00	2.01	39.03
16	52.74	1.15	-	4.97	2.21	38.94
7.47	53.50	1.11	-	5.08	2.09	38.22

Abbildung 2.10: Druckabhängigkeit des Umsatzes von 23 bei $t = 60$ min und $T = 227.5^\circ\text{C}$ 

2.4.3 Untersuchung auf oberflächenkatalytische Effekte und Radikalkettenreaktionen

Untersuchungen auf oberflächenkatalytische Effekte wurden bei 227.5°C in einem mit HMDS (Hexamethyldisilazan) behandelten, mit Pyrexglas gepackten Reaktionskolben durchgeführt, wobei dieser ein höheres Oberflächen/Volumenverhältnis (O/V) im Vergleich zum normalen Reaktionskolben besaß:

Tabelle 2.16: Oberflächen-Volumenverhältnis des normalen und gepackten Reaktionskolben

	O/V in cm^{-1}
normaler Reaktionskolben	1.0
gepackter Reaktionskolben	11.1

Bei 1,3-Dimethylcyclopropen (**23**) wurden drei Messungen bei 60 min (ca. 50 % Umsatz) durchgeführt. Dabei zeigte sich trotz ausreichender Desaktivierung mit HMDS ein leichter Oberflächeneffekt, wodurch bis zu 0.76 % Isopren (**61**) als zusätzliches Produkt entstand. In zwei Messungen von 1-Ethylcyclopropen (**25**) konnten bei einer Reaktionszeit von 30 min (ca. 50 % Umsatz) keine außerhalb der Meßgenauigkeit liegenden Abweichungen festgestellt werden.

Mit der Gleichung :

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c^0}{c} \quad (\text{a})$$

$$c^0 = 100\%$$

erhält man bei einem entsprechenden Umsatz c die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k . Tabelle 2.17 gibt die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten im normalen und gepackten Reaktionskolben unter gleichen Reaktionsbedingungen wieder:

Tabelle 2.17: Geschwindigkeitskonstante im normalen und gepackten Reaktionskolben bei $T = 227.5^\circ\text{C}$

	Geschwindigkeitskonstante $10^4 k_{227.5^\circ\text{C}} / \text{s}^{-1}$	
	25	23
normaler Reaktionskolben	3.861	1.794
gepackter Reaktionskolben	4.014	2.008

Um Aufschluß über das eventuelle Auftreten von Radikalkettenreaktionen zu erhalten, wurden Pyrolysen bei 227.5°C mit 2.5-fachen Überschuß (gegenüber **23**) bzw. 10-fachen Überschuß (gegenüber **25**) von Isobuten als Radikalfänger durchgeführt. Dabei wurden innerhalb der Meßgenauigkeit liegenden Abweichungen von 1 % gefunden. Man kann deshalb Radikalkettenreaktionen während der Pyrolyse ausschließen.

2.4.4 Abhängigkeit von der Temperatur

Um systematische Fehlerquellen zu vermeiden, wurden die Meßtemperaturen in alternierender Reihenfolge gewählt, d. h. mit der ersten Temperatur beginnend (238.6°C) wurde anschließend bei einer tieferen, danach bei einer höheren Temperatur gemessen.

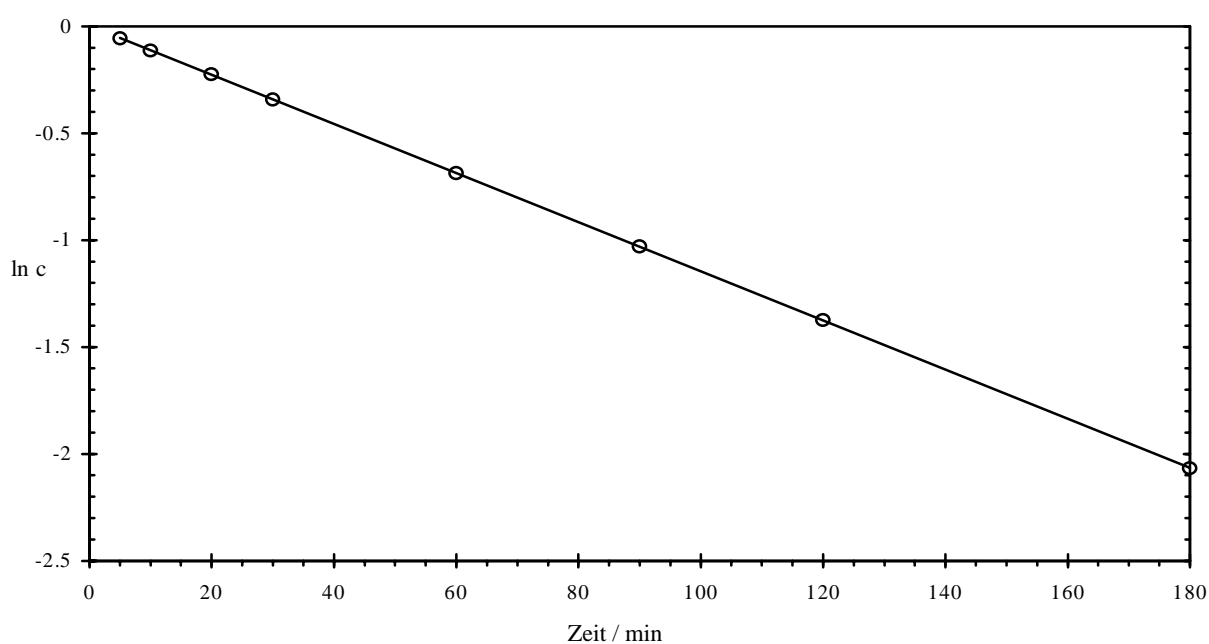
Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wurden über lineare Regression auf Basis der kleinsten Fehlerquadrate berechnet. Dabei wurde der natürliche Logarithmus der Konzentration vom Cyclopropan: $\ln c$ gegen die Reaktionszeit t aufgetragen. Überprüfung der Güte der berechneten Werte erfolgt über den Korrelationsfaktor r , wobei $|r| > 0.95$ eine hinreichende Linearität darstellt. Werte von $|r| < 0.9$ gelten für kinetische Messungen als unzureichend^[37]. Bei allen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten war der Korrelationsfaktor $|r| > 0.9997$. In Tabelle 2.18 und Tabelle 2.19 sind die berechneten Werte angegeben. In Abbildung 2.11 und Abbildung 2.12 werden die graphischen Auswertungen der ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit der jeweils besten und schlechtesten Korrelation wiedergegeben.

Tabelle 2.18: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von 25

$T / ^\circ\text{C}$	$10^4 \ k / \text{s}^{-1}$
198.7	0.374 ± 0.002
208.4	0.832 ± 0.005
218.5	1.912 ± 0.002
227.5	3.861 ± 0.001
238.6	9.096 ± 0.016

Abbildung 2.11: Graphische Auswertung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von 25
beste und schlechteste Korrelation

$$T = 218.5^\circ\text{C}, r = -0.999997$$



$$T = 208.4^\circ\text{C}, r = -0.9998$$

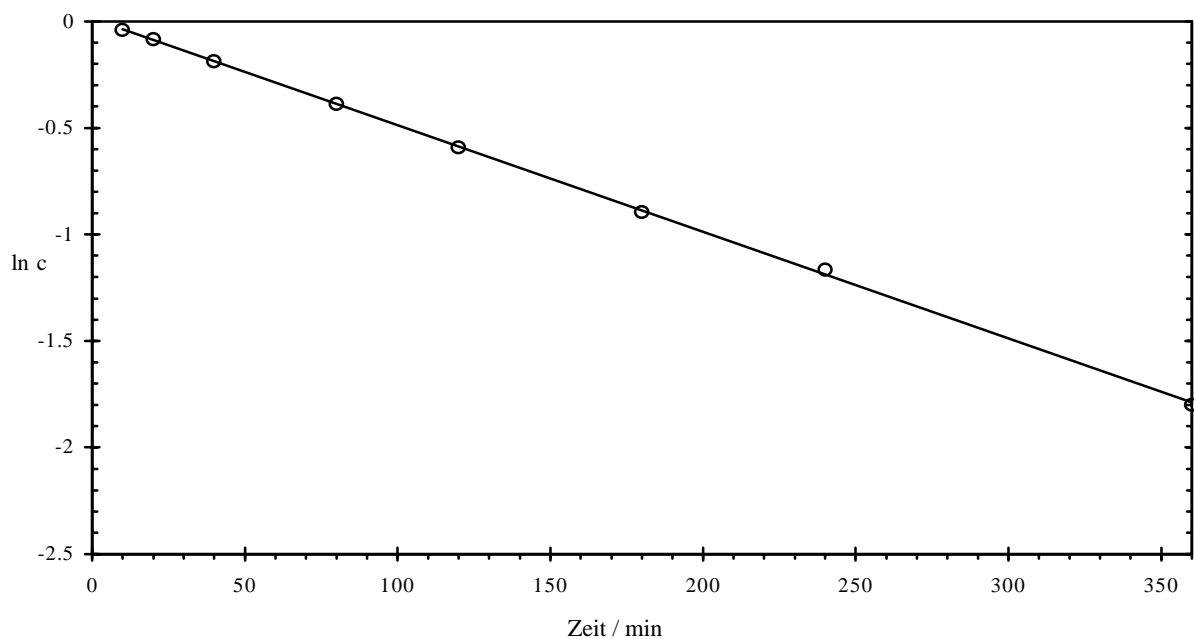
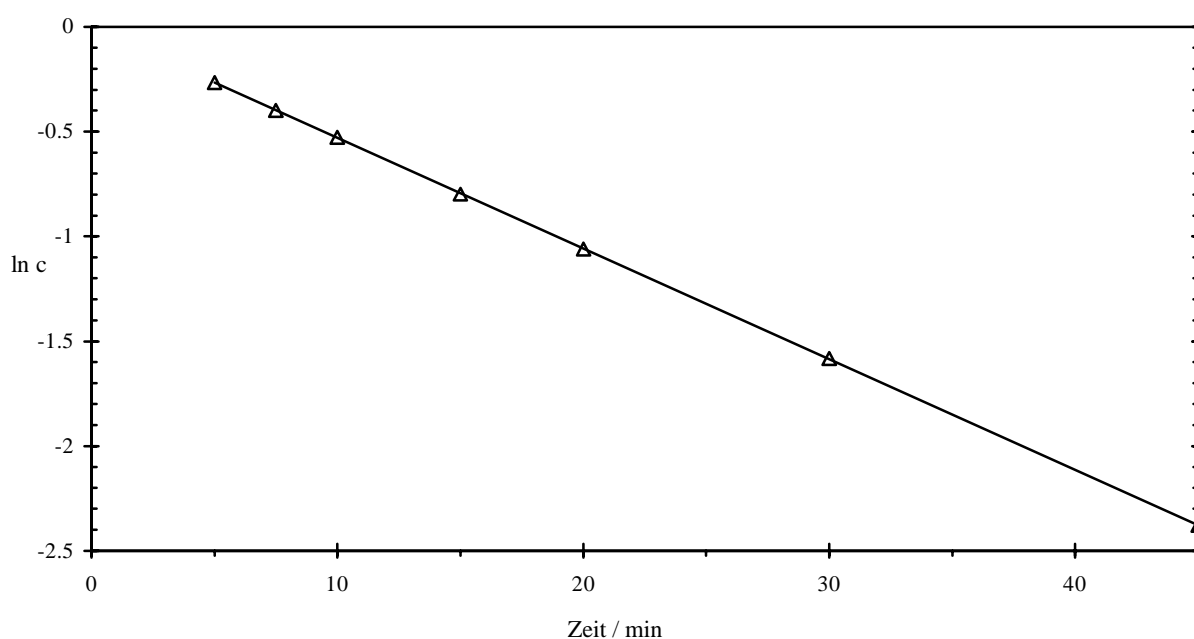


Tabelle 2.19: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von 23

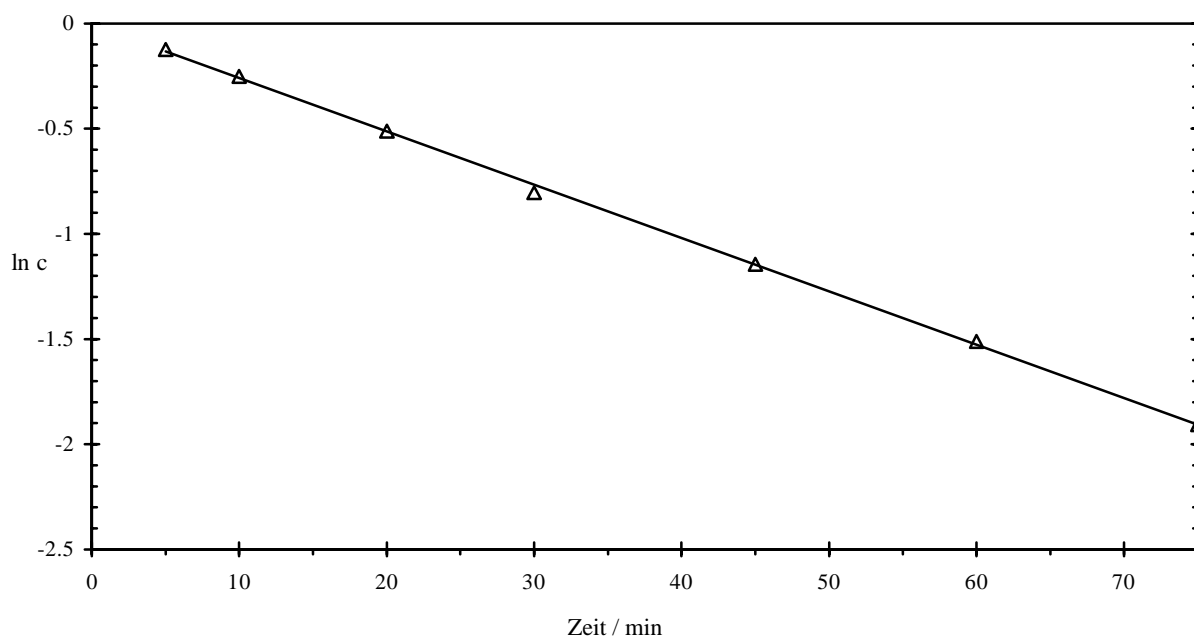
$T / ^\circ\text{C}$	$10^4 k / \text{s}^{-1}$
208.4	0.382 ± 0.001
218.5	0.868 ± 0.001
227.5	1.794 ± 0.009
238.6	4.220 ± 0.040
248.4	8.801 ± 0.012

**Abbildung 2.12: Graphische Auswertung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von 23
beste und schlechteste Korrelation**

$T = 248.4^\circ\text{C}$, $r = -0.999994$



$T = 238.6^\circ\text{C}$, $r = -0.9997$



Aus den in Tabelle 2.18 und Tabelle 2.19 angegebenen Werten lässt sich die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in Form der Arrhenius-Gleichung durch Auftragung $\ln k$ gegen $1000\text{K}/T$ mittels lineare Regression berechnen. Dabei entspricht der Ordinatenabschnitt den Logarithmus des A-Faktors $\lg A$. Die Steigung der Geraden enthält die Aktivierungsenergie E_a .

Abbildung 2.13: Arrhenius-Diagramm von 25

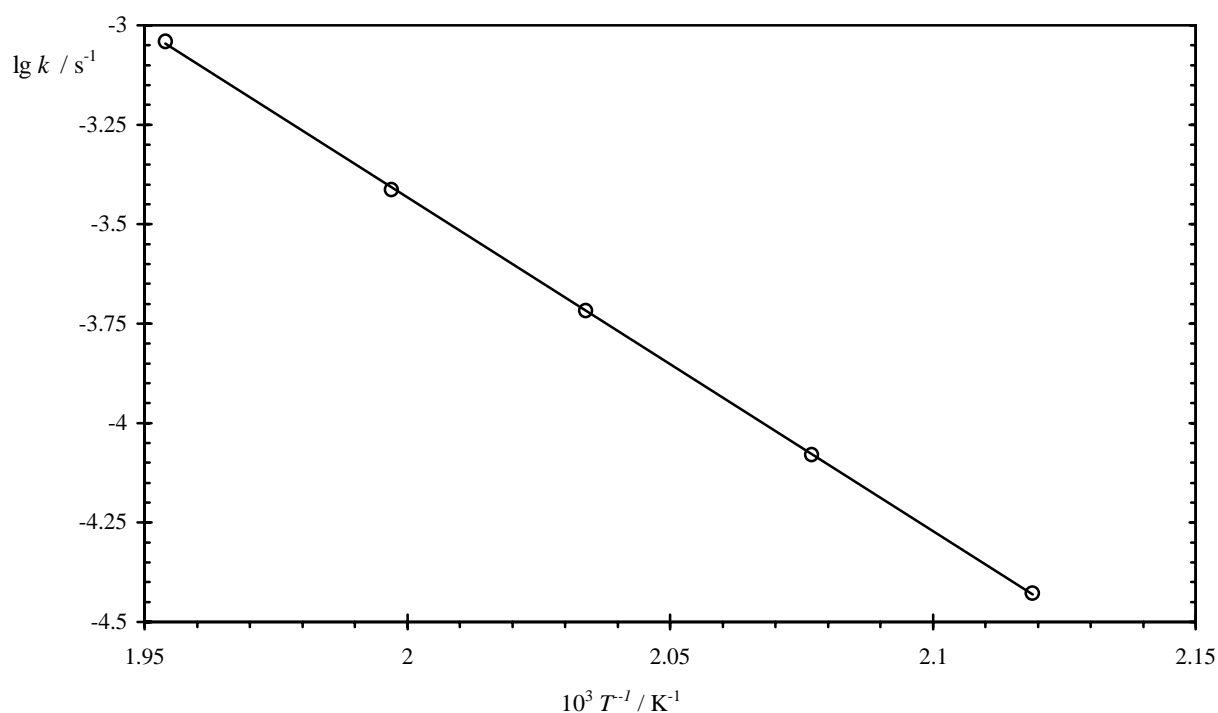
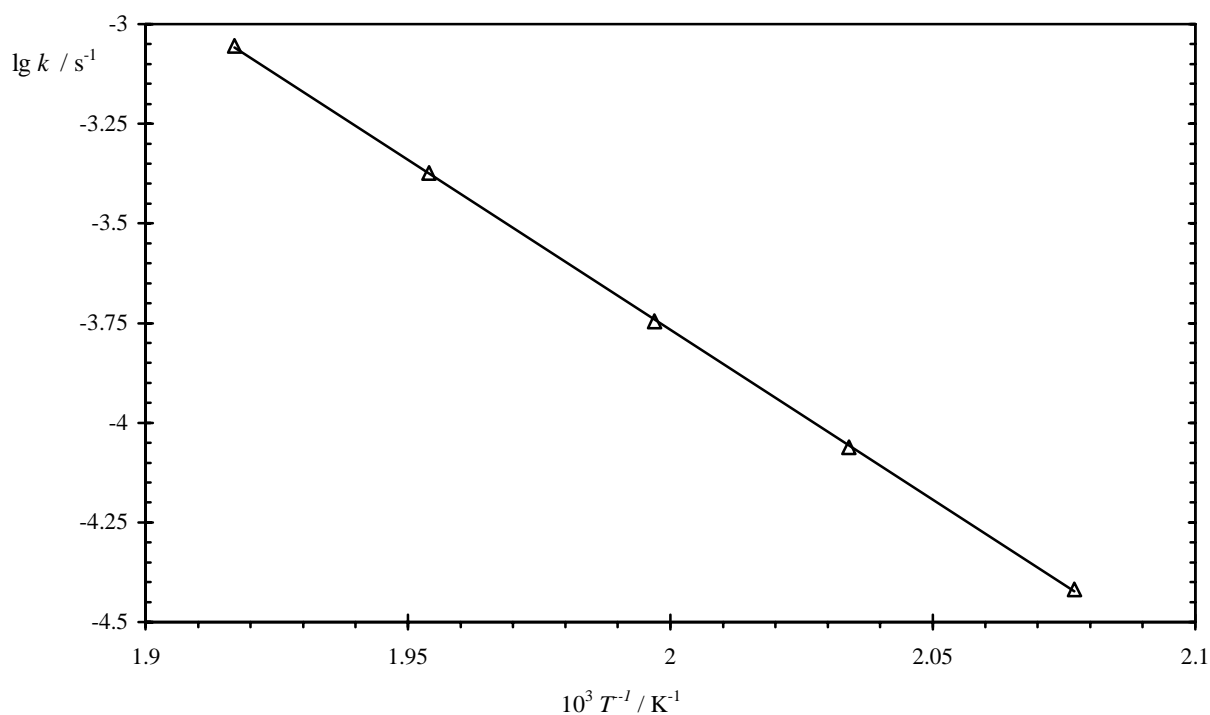


Abbildung 2.14: Arrhenius-Diagramm von 23



Der Korrelationsfaktor r beträgt für beide Arrhenius-Gleichungen: $|r| = 0.99996$.

Um Geschwindigkeitskonstanten verschiedener Cyclopropene vergleichen zu können, ist man dazu übergegangen die Geschwindigkeitskonstante bei 500 K anzugeben (k_{500}). Mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung läßt sich dieser Wert bestimmen.

Nach Umformung der Eyring-Gleichung^[38] (Theorie des Übergangszustandes) wird die Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger mit der folgenden Formel berechnet:

$$\Delta S^\ddagger = R \ln \frac{A h}{e k_b T} \quad (\text{b})$$

h : Planck-Konstante; k_b : Boltzmann-Konstante; R : allgemeine Gaskonstante

Die Werte von ΔS^\ddagger werden für $T = 500$ K angegeben.

Zur besseren Übersicht ist der präexponentielle Faktor (A-Faktor) und die Aktivierungsenergie E_a nicht in Form der Arrhenius-Gleichung, sondern tabellarisch dargestellt worden. Die Angabe der Werte erfolgt in J sowie in cal.

Tabelle 2.20: Arrhenius-Parameter, Geschwindigkeitskonstante bei 500 K und Änderung der Entropie des Übergangszustandes von 25 und 23

	25	23
$\lg A / \text{s}^{-1}$	13.36 ± 0.09	13.36 ± 0.08
$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	160.70 ± 0.87	163.99 ± 0.76
$E_a / \text{kcal mol}^{-1}$	38.41 ± 0.21	39.19 ± 0.18
$10^4 k_{500} / \text{s}^{-1}$	3.700	1.711
$\Delta S^\ddagger_{500} / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	-1.8	-1.7
$\Delta S^\ddagger_{500} / \text{cal K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	-0.43	-0.41

Auf der Basis der Theorie des Übergangszustandes läßt sich aus ΔS^\ddagger bzw. aus dem A-Faktor der Arrhenius-Gleichung eine Aussage über die Art des Übergangszustandes machen. Ist $\Delta S^\ddagger < 0 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ($\lg A < 13.5 \text{ s}^{-1}$), liegt demnach ein fester Übergangszustand vor. Werte von $\Delta S^\ddagger > 0 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ($\lg A > 13.5 \text{ s}^{-1}$) stellen einen losen Übergangszustand dar. Bei der Thermolyse der Cyclopropenen **25** und **23** handelt es sich somit um einen festen, im Grenzbereich zum losen befindlichen Übergangszustand.

Die Werte der Aktivierungsenergie und des A-Faktors befinden sich im Rahmen der bei Pyrolysereaktionen von Cyclopropenen gefundenen Werten^[7,12,13].

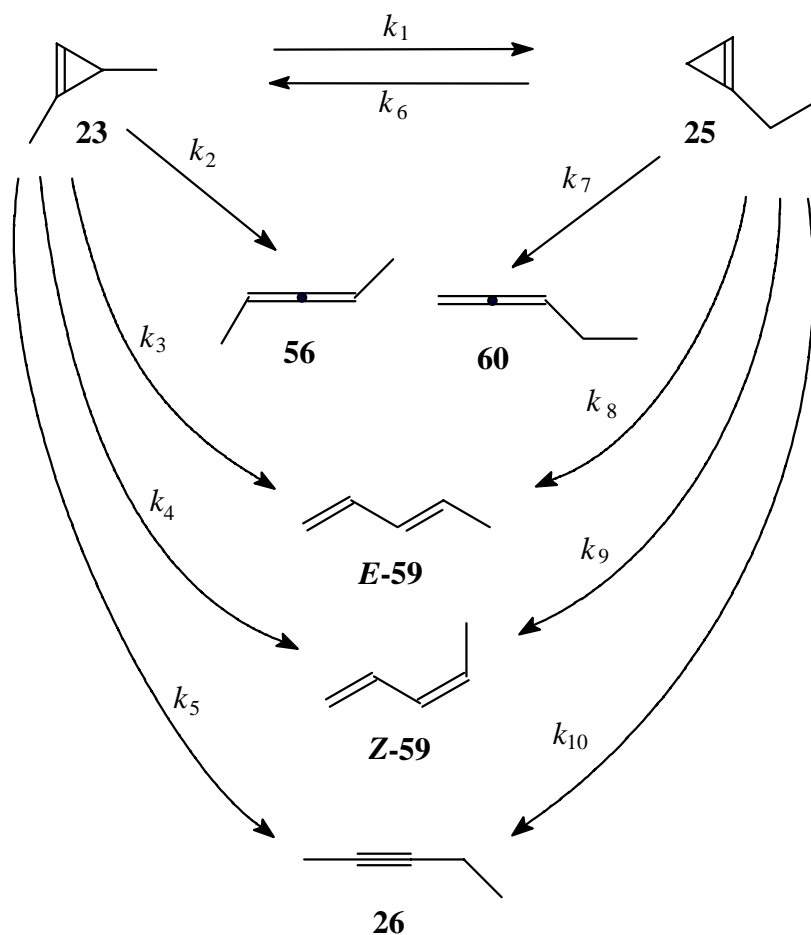
2.5 Rechnergestützte Auswertung der Produktreaktionsgeschwindigkeitskonstanten

Das kinetische System der Pyrolyse der Cyclopropene **25** und **23** ist sehr komplex. Während der Pyrolyse von **25** entsteht bis zu 11% das Cyclopropen **23**, das wiederum pyrolysiert wird, und somit die Zusammensetzung der Produkte stark beeinflußt. Dasselbe geschieht bei der Pyrolyse

des Cyclopropens **23**. Es entsteht bis zu 1.2% das Cyclopropen **25**, welches wiederum pyrolysiert wird und die Produktzusammensetzung des Pyrolysats verändert. Bei der Pyrolyse von **25** konnte allerdings nicht das durch **23** entstehende 2,3-Pentadien (**56**) als Produkt nachgewiesen werden. Da die Retentionszeiten des GC-Signals von **56** und **60** sehr ähnlich sind (siehe Tabelle 3.1, Seite 61), wird vermutlich das GC-Signal von **56** vom GC-Signal des Allens **60** überlagert. Aus den gleichen Gründen konnte während der Pyrolyse von **23** das durch **25** entstehende 1,2-Pentadien (**60**) nicht gefunden werden.

Es lassen sich somit die Produktgeschwindigkeitskonstanten k_{1-10} nicht wie üblich direkt aus der Produktzusammensetzung des Pyrolysats ermitteln. Aufgrund der Bildung des jeweiligen anderen Cyclopropens bei der Pyrolyse (auch Cyclopropen-Cyclopropen-Isomerisierung) liegt es nahe, die Pyrolysereaktionen von **25** und **23** in einen komplexen kinetischen System zusammenzufassen:

Abbildung 2.15: Kinetisches System der Pyrolyse von 25 und 23



Oberhalb der Reaktionspfeile sind die entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der jeweiligen Pyrolysereaktionen angegeben. Die obige Abbildung macht deutlich, daß die Pyrolyseprodukte **26**, *E*-**59** und *Z*-**59** bei allen Pyrolysen sowohl aus dem Cyclopropen **25** als auch vom Cyclopropen **23** entstehen können.

Mit Hilfe von computergestützter Simulationsberechnungen dieses kinetischen Systems lassen sich die kinetischen Parameter der Pyrolyseprodukte berechnen.

2.5.1 Grundlagen und Durchführung der Berechnungen

Die Berechnungen wurden mit Hilfe eines in FORTRAN 77 geschriebenen Programms durchgeführt. Dabei wird mit Hilfe der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{1-10} die Konzentrationen des Pyrolysats bei einer bestimmten Reaktionszeit berechnet. Die Konzentrationen werden auf Grundlage folgender Gleichungen berechnet:

$$\text{1,3-Dimethylcyclopropen (23):} \quad -\frac{dc_{23}}{dt} = (k_1 + k_2 + k_3 + k_4 + k_5)c_{23} - k_6c_{25} \quad (\text{c})$$

$$\text{1-Ethylcyclopropen (25):} \quad -\frac{dc_{25}}{dt} = (k_6 + k_7 + k_8 + k_9 + k_{10})c_{25} - k_1c_{23} \quad (\text{d})$$

$$\text{Allene 56, 60:} \quad \frac{dc_{56,60}}{dt} = k_2c_{23} + k_7c_{25} \quad (\text{e})$$

$$\text{E-1,3-Pentadien (E-59):} \quad \frac{dc_{E-59}}{dt} = k_3c_{23} + k_8c_{25} \quad (\text{f})$$

$$\text{Z-1,3-Pentadien (Z-59):} \quad \frac{dc_{Z-59}}{dt} = k_4c_{23} + k_9c_{25} \quad (\text{g})$$

$$\text{2-Pentin (26):} \quad \frac{dc_{26}}{dt} = k_5c_{23} + k_{10}c_{25} \quad (\text{h})$$

Diese Gleichungen stellen aufgrund der stark unterschiedlichen k -Werten ein steifes Differentialgleichungssystem dar^[39a]. Zur Lösung dieses gekoppelten Differentialgleichungssystem wurde das Verfahren von Gear in den Computerberechnungen verwendet^[39].

Für die Durchführung der Berechnungen gibt man die experimentell ermittelten Konzentrationen des Pyrolysats sowie die Geschwindigkeitskonstanten k_{1-10} vor und läßt die Produktkonzentrationen vom Programm berechnen. Durch einen Vergleich der experimentell gemessenen und berechneten Konzentrationen konnte durch ständige Anpassung der Geschwindigkeitskonstanten k_{1-10} eine größtmögliche Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Konzentrationen erzielt werden. Als Maß für die Güte der berechneten Werte wurde die Summe der Fehlerquadrate $\sum x^2$ zwischen beobachteten und berechneten Konzentrationen verwendet. Es wurde versucht, die Werte k_{1-10} dahin zu verändern, daß $\sum x^2$ gegen ein Minimum konvergiert.

Die so ermittelten Geschwindigkeitskonstanten müssen trotzdem kritisch betrachtet werden. Ein Fehler der Werte k_{1-10} kann nur in Form von $\sum x^2$ angegeben werden und nicht durch einen absoluten Fehlerbetrag. Die Fehler der Geschwindigkeitskonstanten lassen sich außerdem aus dem Fehlerbetrag der aus den k -Werten ermittelten Arrhenius-Gleichungen abschätzen.

Zur Bestimmung der Startreaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{1-10} werden die in Tabelle 2.7 und Tabelle 2.13 angegebenen Produktkonzentrationen des Pyrolysats gegen die Reaktionszeit $t = 0$ extrapoliert, und dann mit der bekannten Geschwindigkeitskonstante des Cyclopropens (25 oder 23) multipliziert.

Die so erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sind in den folgenden Tabellen aufgeführt:

Tabelle 2.21: Startgeschwindigkeitskonstanten k_{1-5} der Pyrolyseprodukte von 23 für die Computerberechnungen

$T / ^\circ\text{C}$	$10^5 k_1 / \text{s}^{-1}$	$10^5 k_2 / \text{s}^{-1}$	$10^5 k_3 / \text{s}^{-1}$	$10^5 k_4 / \text{s}^{-1}$	$10^5 k_5 / \text{s}^{-1}$
198.7	0.0771 [†]	0.00488 [†]	0.147 [†]	0.0539 [†]	1.36 [†]
208.4	0.204	0.0122	0.365	0.140	3.14
218.5	0.391	0.0564	0.373	0.865	7.07
227.5	0.951	0.0753	1.89	0.753	14.4
238.6	2.32	0.127	4.81	1.82	33.5
248.4	4.58	0.396	10.1	3.65	70.4

[†] k -Werte wurden mit Hilfe der aus den übrigen k -Werten ermittelten Arrhenius-Gleichung ($T = 208.4^\circ\text{C} - 248.4^\circ\text{C}$) berechnet.

Tabelle 2.22: Startgeschwindigkeitskonstanten k_{6-10} der Pyrolyseprodukte von 25 für die Computerberechnungen

$T / ^\circ\text{C}$	$10^5 k_6 / \text{s}^{-1}$	$10^5 k_7 / \text{s}^{-1}$	$10^5 k_8 / \text{s}^{-1}$	$10^5 k_9 / \text{s}^{-1}$	$10^5 k_{10} / \text{s}^{-1}$
198.7	0.807	0.0261	1.16	0.605	1.14
208.4	2.04	0.0624	2.59	1.37	2.54
218.5	3.84	0.153	3.27	5.99	5.79
227.5	7.51	0.270	12.2	6.74	11.6
238.6	17.3	1.14	29.3	16.5	27.2
248.4	34.8 [‡]	2.34 [‡]	59.9 [‡]	34.4 [‡]	55.2 [‡]

[‡] k -Werte wurden mit Hilfe der aus den übrigen k -Werten ermittelten Arrhenius-Gleichung ($T = 198.7^\circ\text{C} - 238.6^\circ\text{C}$) berechnet.

Das in FORTRAN 77 geschriebene Computerprogramm zur Berechnung der Produktgeschwindigkeitskonstanten lief auf einer Sun-Anlage im Rechenzentrum der Universität Reading.

2.5.2 Ergebnisse der Computerberechnungen

Nachfolgend sind die Ergebnisse der Computerberechnungen angegeben. Dabei wurden für die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Pyrolysereaktionen weiterhin die stets verwendeten Bezeichnungen k_1 bis k_{10} benutzt (siehe Abbildung 2.15, Seite 29).

Tabelle 2.23: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_{1-5} der Pyrolyseprodukte von 23

$T / ^\circ\text{C}$	25 $10^5 k_1 / \text{s}^{-1}$	56 $10^5 k_2 / \text{s}^{-1}$	E-59 $10^5 k_3 / \text{s}^{-1}$	Z-59 $10^5 k_4 / \text{s}^{-1}$	26 $10^5 k_5 / \text{s}^{-1}$
208.4	0.180	0.0122	0.359	0.135	3.16
218.5	0.430	0.0282	0.839	0.322	7.142
227.5	0.895	0.07533	1.843	0.717	14.79
238.6	2.09	0.158	4.48	1.795	34.47
248.4	4.37	0.443	9.65	3.91	70.45

Abbildung 2.16: Arrhenius-Diagramm der Pyrolyseprodukte von 23

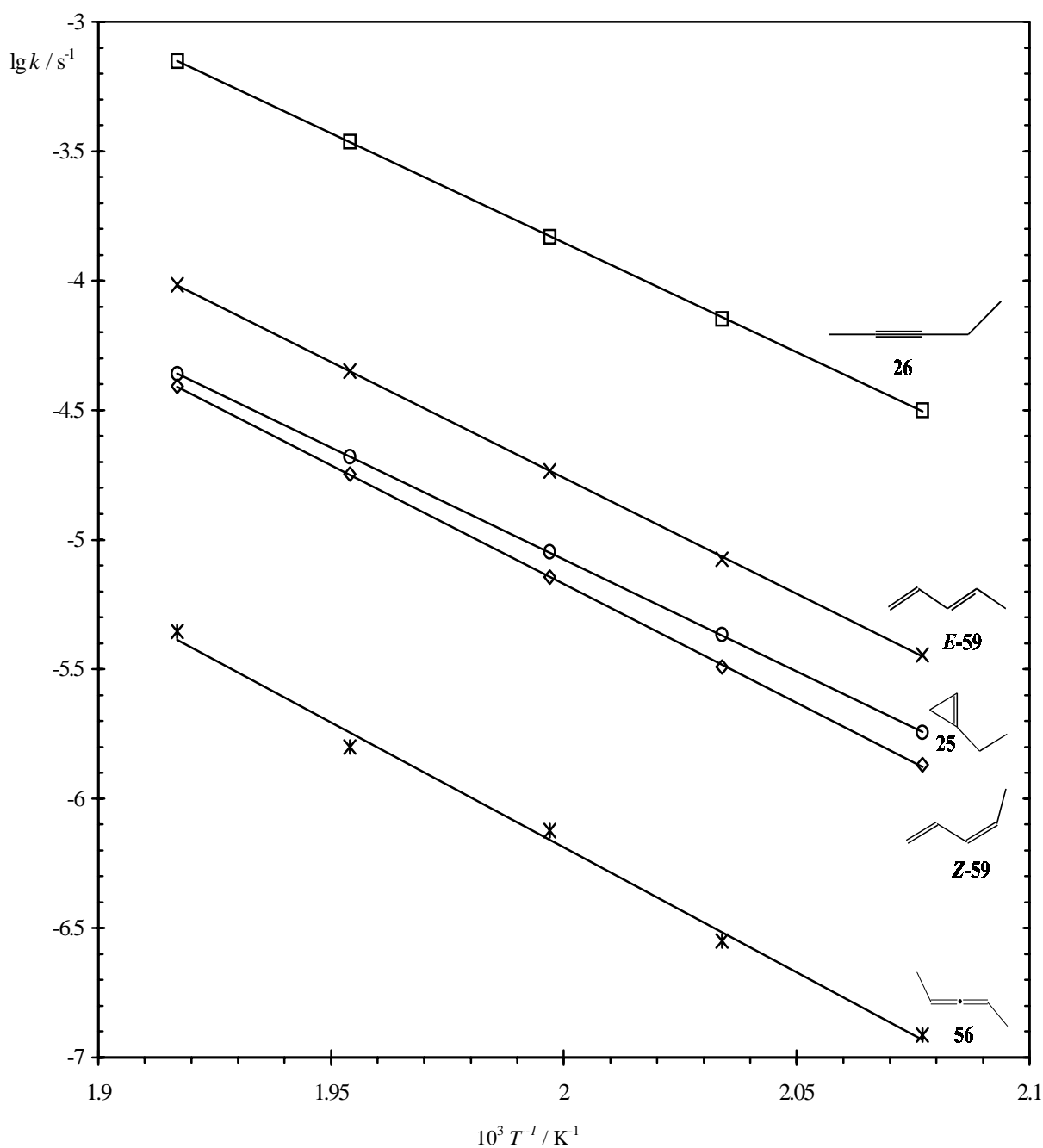
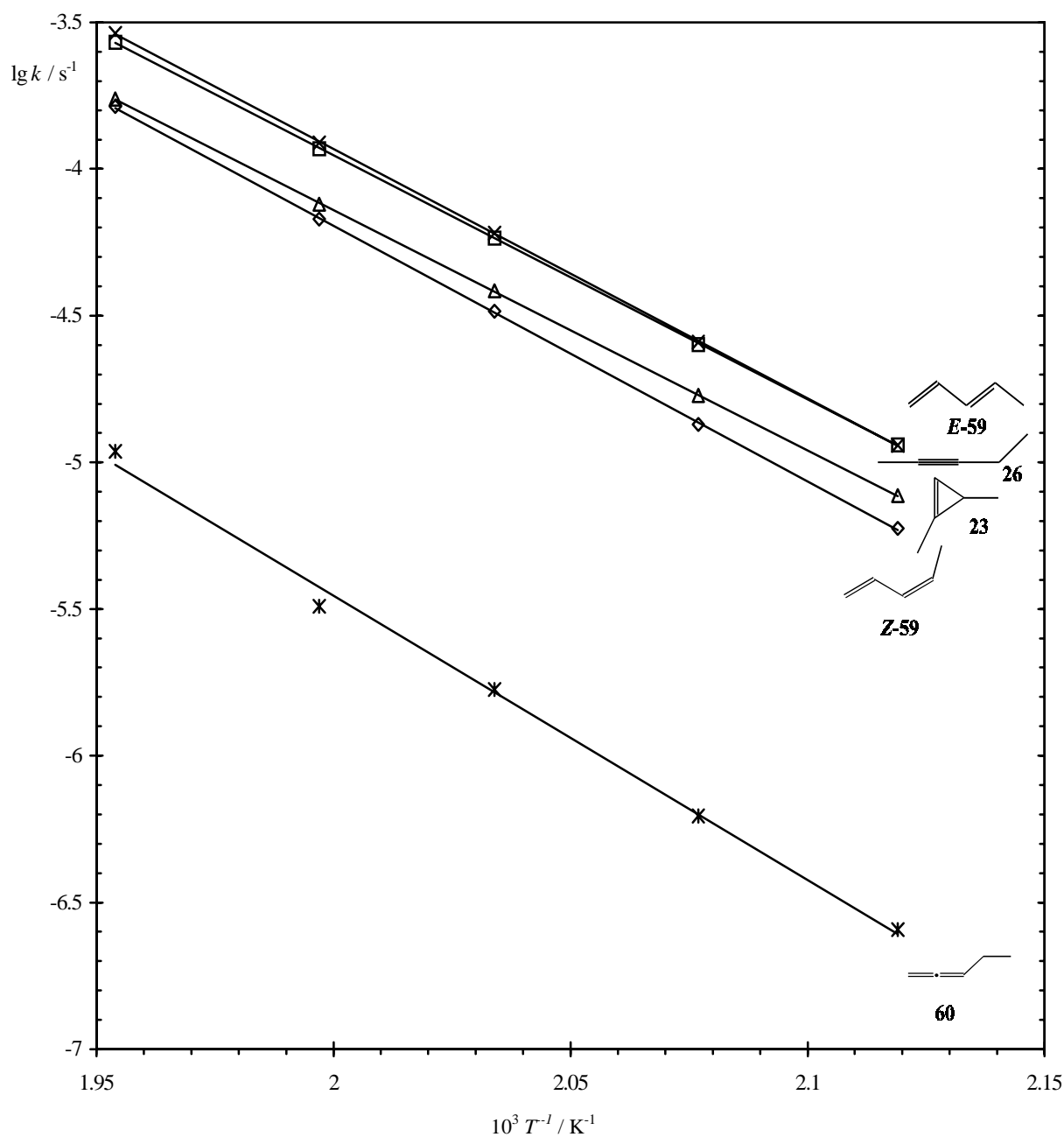


Tabelle 2.24: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_{6-10} der Pyrolyseprodukte von 25

$T / ^\circ\text{C}$	23 $10^5 k_6 / \text{s}^{-1}$	60 $10^5 k_7 / \text{s}^{-1}$	E-59 $10^5 k_8 / \text{s}^{-1}$	Z-59 $10^5 k_9 / \text{s}^{-1}$	26 $10^5 k_{10} / \text{s}^{-1}$
198.7	0.769	0.0256	1.145	0.594	1.147
208.4	1.692	0.0624	2.57	1.35	2.52
218.5	3.845	0.168	6.04	3.27	5.82
227.5	7.59	0.324	12.29	6.74	11.69
238.6	17.35	1.09	28.99	16.3	27.09

Abbildung 2.17: Arrhenius-Diagramm der Pyrolyseprodukte von 25



Aus der graphischen Auftragung in den obigen Abbildungen geht hervor, daß die Werte eine gute Linearität aufweisen. Allerdings erkennt man bei den Werten der Allene **56** und **60** (k_2 und k_7) deutliche Abweichungen von der Regressionsgerade. Dies wird auch in den Fehlern von E_a und $\lg A$ (Tabelle 2.25 und Tabelle 2.26) deutlich, wobei der Fehlerbetrag bei den Allenen **56** und **60** um fast eine Größenordnung höher liegt, als bei den anderen Pyrolyseprodukten. Der relative große Fehler von **56** und **60** läßt sich durch deren relativ kleinen Umsatz während der Pyrolyse und der damit verbundenen größeren Ungenauigkeit der GC-Signalintegration erklären.

Tabelle 2.25: Arrhenius-Parameter, Geschwindigkeitskonstante bei 500 K und Änderung der Entropie des Übergangszustandes der Pyrolyseprodukte von 23

	25 (k_1)	56 (k_2)	E-59 (k_3)	Z-59 (k_4)	26 (k_5)
$\lg A / \text{s}^{-1}$	12.29 ± 0.07	13.20 ± 0.80	13.25 ± 0.12	13.26 ± 0.12	13.12 ± 0.07
$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	166.20 ± 0.64	185.62 ± 7.65	172.38 ± 1.16	176.40 ± 1.13	162.48 ± 0.64
$E_a / \text{kcal mol}^{-1}$	39.71 ± 0.15	44.35 ± 1.83	41.19 ± 0.28	42.15 ± 0.28	38.82 ± 0.16
$10^5 k_{500} / \text{s}^{-1}$	0.840	0.0648	1.73	0.676	14.0
$\Delta S^\ddagger_{500} / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	-22.31	-4.77	-3.94	-3.72	-6.35
$\Delta S^\ddagger_{500} / \text{cal K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	-5.33	-1.14	-0.94	-0.89	-1.52

Tabelle 2.26: Arrhenius-Parameter, Geschwindigkeitskonstante bei 500 K und Änderung der Entropie des Übergangszustandes der Pyrolyseprodukte von 25

	23 (k_6)	60 (k_7)	E-59 (k_8)	Z-59 (k_9)	26 (k_{10})
$\lg A / \text{s}^{-1}$	12.26 ± 0.06	13.96 ± 0.72	13.09 ± 0.08	13.26 ± 0.11	12.71 ± 0.09
$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	156.94 ± 0.52	185.84 ± 6.76	162.91 ± 0.78	167.06 ± 1.03	159.47 ± 0.88
$E_a / \text{kcal mol}^{-1}$	37.50 ± 0.12	44.41 ± 1.63	38.93 ± 0.19	39.92 ± 0.26	38.11 ± 0.22
$10^5 k_{500} / \text{s}^{-1}$	7.26	0.352	11.7	6.43	11.1
$\Delta S^\ddagger_{500} / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	-22.90	9.74	-6.98	-3.68	-14.28
$\Delta S^\ddagger_{500} / \text{cal K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	-5.47	2.33	-1.67	-0.88	-3.41

Der Korrelationsfaktor r der Allene **56** und **60** (k_2 und k_7) liegt mit $|r| = 0.997$ relativ niedrig, jedoch reicht dies für eine hinreichende Linearität für kinetische Messungen aus^[37]. Bei allen anderen Pyrolyseprodukten beträgt der Korrelationsfaktor für die Arrhenius-Gleichung: $|r| > 0.99993$.

Aus den Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_6 läßt sich die Gleichgewichtskonstante $K_{1,6}$ der Cyclopropan-Cyclopropan-Isomerisierungsreaktion gemäß:

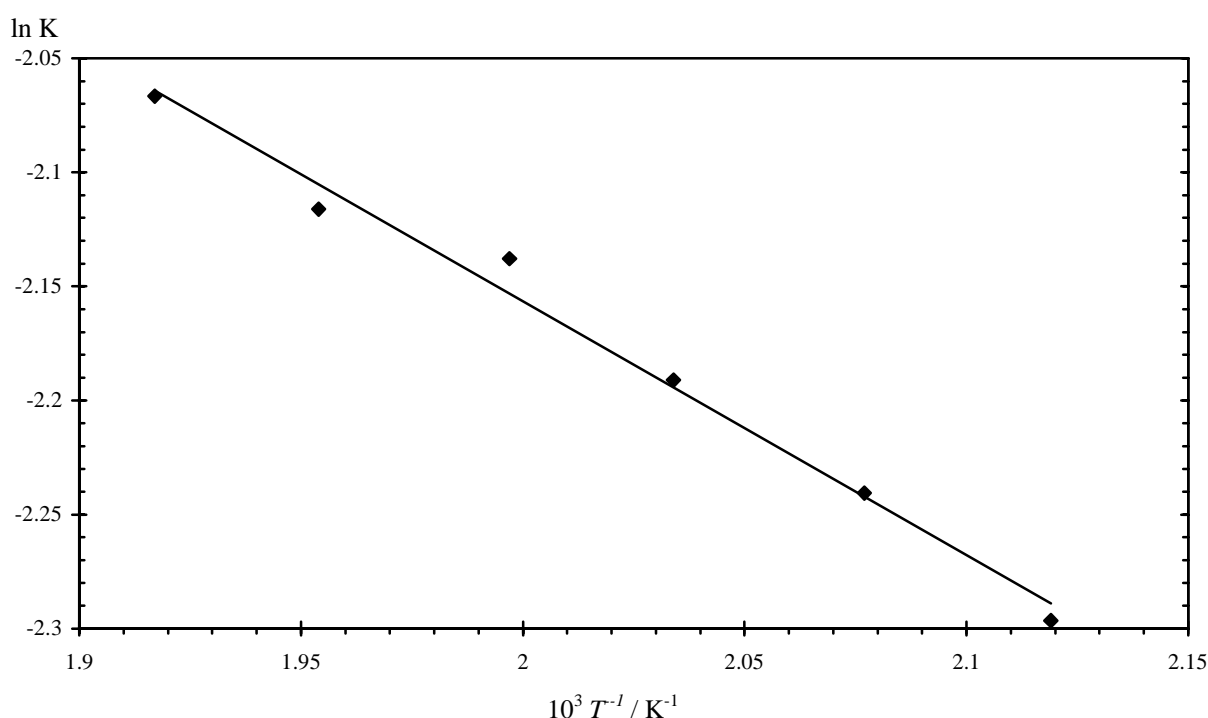
$$K_{1,6} = \frac{k_1}{k_6} \quad (\text{i})$$

bestimmen.

Die in Tabelle 2.27 angegebenen Werte zeigen eine leichte Abhängigkeit von der Temperatur.

Tabelle 2.27: Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante $K_{I,6}$

$T / ^\circ\text{C}$	$K_{I,6}$
198.7	0.101
208.4	0.106
218.5	0.112
227.5	0.118
238.6	0.121
248.4	0.127

Abbildung 2.18: Graphische Auswertung der Gleichgewichtskonstante $K_{I,6}$ 

Mit Hilfe der *van't Hoffschen* Gleichung lassen sich die Reaktionsenthalpie ΔH° und die Reaktionsentropie ΔS° der Gleichgewichtsreaktion ermitteln. Daraus kann die Gleichgewichtskonstante bei 500K (K_{500}) berechnet werden.

$$\begin{aligned}
 \Delta H_{25,23}^\circ &= 9.26 \pm 0.52 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (2.21 \pm 0.12 \text{ kcal mol}^{-1}) \\
 \Delta S_{25,23}^\circ &= 0.60 \pm 1.05 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (0.14 \pm 0.25 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \\
 K_{500} &= 0.116
 \end{aligned}$$

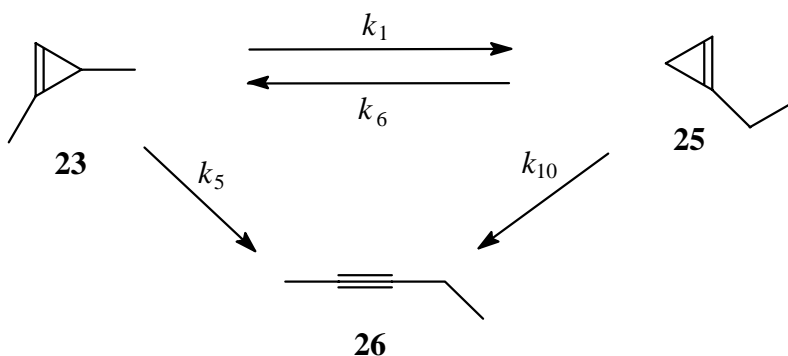
Der Korrelationsfaktor beträgt $|r| = 0.994$. Aus dem positiven Reaktionsenthalpiewert geht hervor, daß das Gleichgewicht dieser Reaktion auf Seite des Cyclopropens **23** liegt. Die Reaktionsentropie liegt wie erwartet um $0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, da aufgrund der nahezu gleichen Struktur und Ringspannung von **25** und **23** die Entropie sich nicht signifikant ändern sollte.

2.6 Berechnung kinetischer Parameter zur Bildung des Vinyliden-Intermediates **24**

Mit den erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten k_{1-10} lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten k_a und k_b zur Bildung des Vinyliden-Intermediates **24** bestimmen.

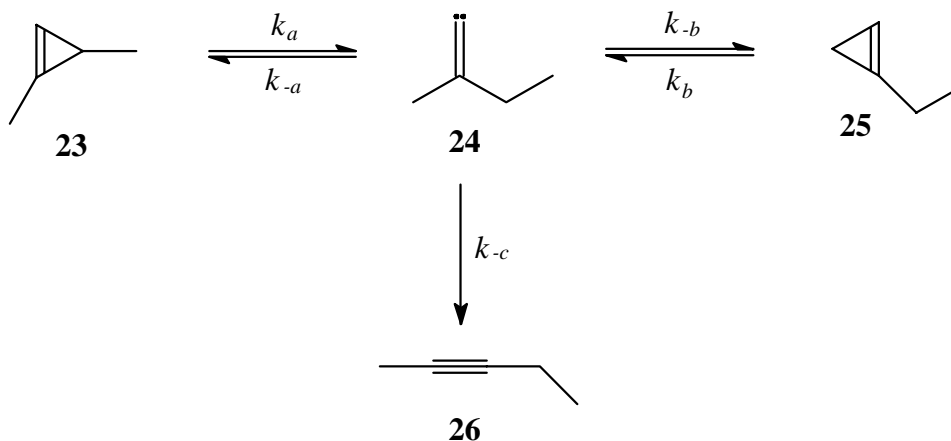
Die Bildung von 2-Pentin (**26**) sowie die Bildung des jeweiligen anderen Cyclopropens erfolgt über das 1-Ethyl-1-methylvinyliden (**24**). Man kann daher aus dem bekannten Reaktionsschema:

Abbildung 2.19



ein Reaktionsschema unter Einbeziehung des Vinyliden **24** formulieren, wobei jedem auftretenden Teilschritt eine neue, individuelle Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k zugeordnet wird:

Abbildung 2.20



Mit folgendem Ansatz lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten k_a und k_b sowie das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_{-a} , k_{-b} und k_{-c} untereinander bestimmen:

Für $t = 0$ gilt für die Pyrolyse von **23** zum Cyclopropen **25** (nach Abbildung 2.19):

$$\frac{dc_{25}}{dt} = k_1 c_{23} \quad (j)$$

Für die Bildung von **25** aus dem Vinyliden **24** (ersichtlich aus Abbildung 2.20) gilt ebenfalls:

$$\frac{dc_{25}}{dt} = k_{-b} c_{24} \quad (k)$$

Das Vinyliden-Intermediat **24** entsteht aus **23** und reagiert sofort weiter, so daß die Reaktionsgeschwindigkeit zur Bildung von **24** gleich Null ist:

$$\frac{dc_{24}}{dt} = k_a c_{23} - (k_{-a} + k_{-b} + k_{-c}) c_{24} = 0 \quad (l)$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{c_{23}} = \frac{k_a}{(k_{-a} + k_{-b} + k_{-c}) c_{24}} \quad (m)$$

Aus Gleichung (j) folgt für k_l :

$$k_l = \frac{1}{c_{23}} \frac{dc_{25}}{dt} \quad (n)$$

Einsetzen von Gleichung (k) und (m) in Gleichung (n) ergibt für k_l :

$$k_l = k_a \frac{k_{-b}}{k_{-a} + k_{-b} + k_{-c}} \quad (o)$$

Man erhält somit eine direkte Beziehung zwischen k_l und k_a .

Für die Bildung des 2-Pentins (**26**) während der Pyrolyse von **23** geht man analog vor und erhält für k_5 :

$$k_5 = k_a \frac{k_{-c}}{k_{-a} + k_{-b} + k_{-c}} \quad (p)$$

Bei der Pyrolyse von **25** ergibt sich für die Bildung des Cyclopropens **23** und des 2-Pentins (**26**) folgende Gleichungen für k_6 und k_{10} :

$$k_6 = k_b \frac{k_{-a}}{k_{-a} + k_{-b} + k_{-c}} \quad (q)$$

$$k_{10} = k_b \frac{k_{-c}}{k_{-a} + k_{-b} + k_{-c}} \quad (r)$$

Nimmt man den Quotienten von Gleichung (q) und (r), so läßt sich der Ausdruck " $k_{-a} + k_{-b} + k_{-c}$ " verkürzen, und man erhält für r_1 :

$$r_1 = \frac{k_{-a}}{k_{-c}} = \frac{k_6}{k_{10}} \quad (s)$$

r_2 ergibt sich aus Gleichung (o) und (p):

$$r_2 = \frac{k_{-b}}{k_{-c}} = \frac{k_l}{k_5} \quad (t)$$

k_a läßt sich nach Umformung von Gleichung (p) und durch Verwendung von r_1 und r_2 bestimmen:

$$k_a = k_5(1 + r_1 + r_2) = k_5 \left(1 + \frac{k_6}{k_{10}} + \frac{k_1}{k_5} \right) \quad (\text{u})$$

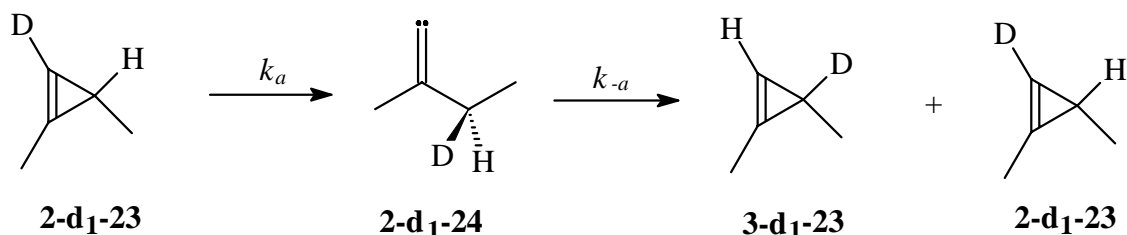
Ebenso erhält man mit Hilfe von Gleichung (r) k_b :

$$k_b = k_{10}(1 + r_1 + r_2) = k_{10} \left(1 + \frac{k_6}{k_{10}} + \frac{k_1}{k_5} \right) \quad (\text{v})$$

Das Verhältnis zwischen den Geschwindigkeitskonstanten k_a , k_b und k_c entspricht dem Verhältnis zwischen r_1 , r_2 und $(k_c/k_c) = 1$:

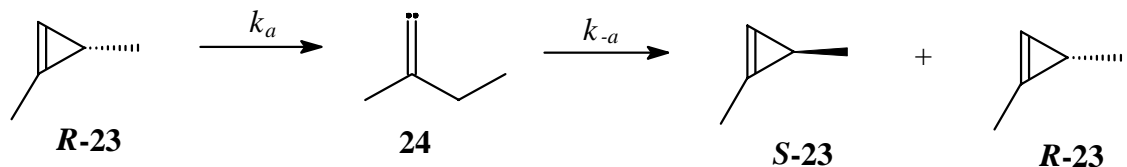
$$k_{-a}:k_{-b}:k_{-c} = r_1:r_2:1 \quad (\text{w})$$

Die Absolutbeträge von k_a , k_b und k_c lassen sich aus diesem kinetischen System nicht ermitteln. Man könnte jedoch k_a durch Pyrolyse von deuterierten 1,3-Dimethylcyclopropen (**2-d₁-23**) bestimmen.



Die bei der Pyrolyse ermittelten Geschwindigkeitskonstanten weichen aufgrund von Isotopeneffekten leicht von denen des undeuterierten Cyclopropens **23** ab, so daß man diese Werte nicht auf das undeuterierte Cyclopropen **23** übertragen kann.

Besser könnte k_a wahrscheinlich durch Pyrolyse von optisch aktiven 1,3-Dimethylcyclopropen (**R-23**) bestimmt werden. Da das Vinyliden-Intermediat **24** planar ist, sollte bei der Rückreaktion von **24** zum **23** das Racemat entstehen.



Ist k_a bekannt, lassen sich mit Hilfe von r_1 und r_2 auch die Geschwindigkeitskonstanten k_b und k_c berechnen.

Nach Arbeiten von *Bergmann et al.*^[40] erfolgt eine Racemisierung von optisch aktiven 1,3-Diethylcyclopropen (**66**) während der Pyrolyse neunmal schneller als eine Isomerisierung zum Alkin. Entsprechendes sollte man auch beim optisch aktiven 1,3-Dimethylcyclopropen (**23**) erwarten.

Nachfolgend sind die Werte von r_1 und r_2 sowie das Verhältnis von $k_{-a}:k_{-b}:k_{-c}$ in Prozent bei verschiedenen Temperaturen angegeben.

Tabelle 2.28: Verhältnis von k_a , k_b und k_c in Abhängigkeit von der Temperatur

$T / ^\circ\text{C}$	r_1	r_2	k_a	:	k_b	:	k_c
198.7	0.670	0.0568	38.82 %		3.29 %		57.89 %
208.4	0.671	0.0570	38.85 %		3.30 %		57.86 %
218.5	0.661	0.0602	38.39 %		3.50 %		58.11 %
227.5	0.649	0.0605	37.97 %		3.54 %		58.49 %
238.6	0.640	0.0606	37.65 %		3.56 %		58.79 %
248.4	0.635	0.0620	37.41 %		3.67 %		58.93 %

Die Werte von r_1 und r_2 zeigen nur eine geringe Temperaturabhängigkeit. Auffällig ist, daß der Anteil von k_a fast so groß wie der von k_c ist.

Aus den in der folgenden Tabelle angegebenen Werten für k_a und k_b lassen sich die Parameter der Arrheniusgleichung bestimmen.

Tabelle 2.29: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_a und k_b

$T / ^\circ\text{C}$	$10^4 k_a / \text{s}^{-1}$	$10^4 k_b / \text{s}^{-1}$
198.7	0.235	0.198
208.4	0.546	0.436
218.5	1.23	1.00
227.5	2.53	2.00
238.6	5.86	4.61
248.4	10.95	9.23

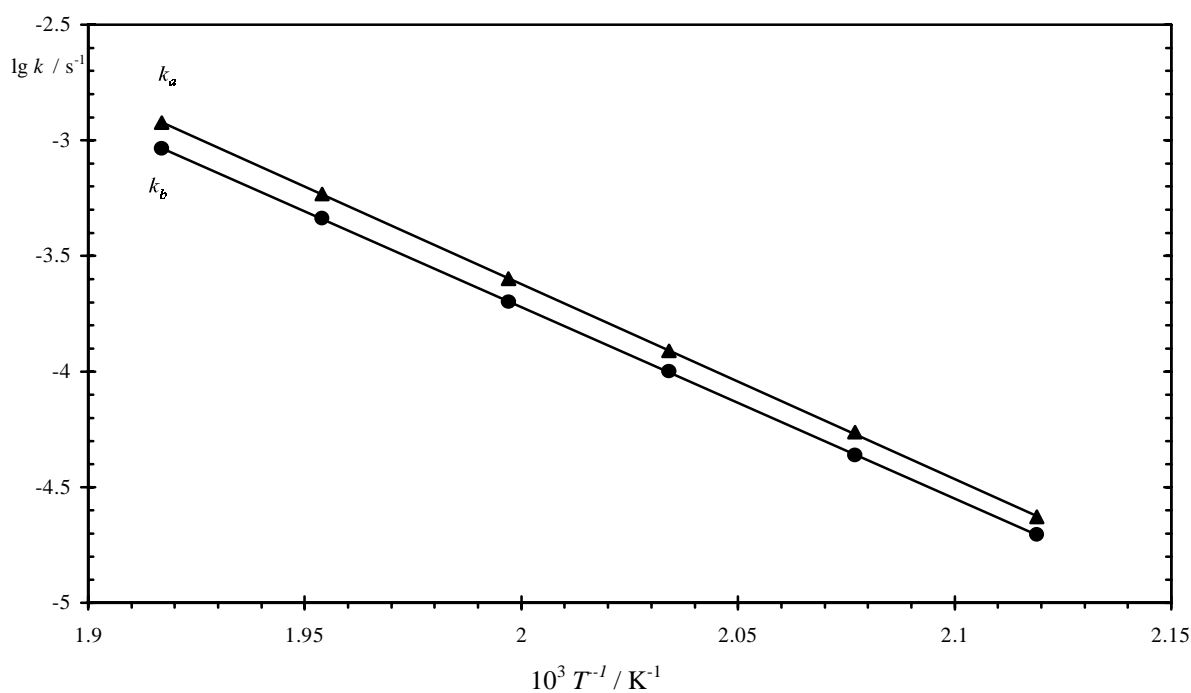
Abbildung 2.21: Arrhenius-Diagramm von k_a und k_b 

Tabelle 2.30: Arrhenius-Parameter, Geschwindigkeitskonstante bei 500 K und Änderung der Entropie des Übergangszustandes von 24 ausgehend von 23 (k_a) und 25 (k_b)

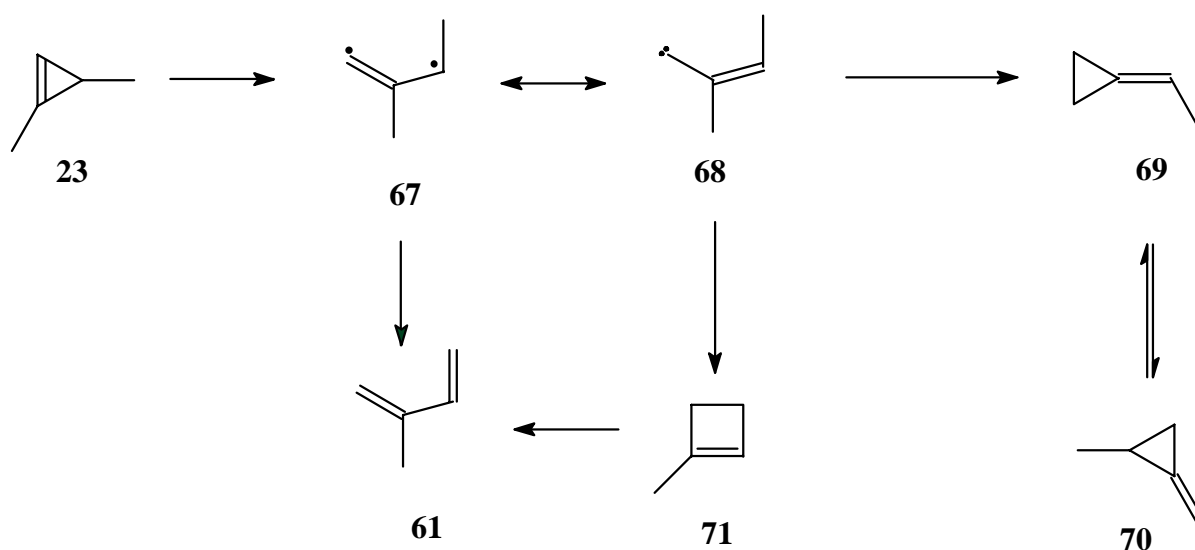
	k_a	k_b
$\lg A / \text{s}^{-1}$	13.27 ± 0.04	12.85 ± 0.05
$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	161.64 ± 0.40	158.63 ± 0.50
$E_a / \text{kcal mol}^{-1}$	38.62 ± 0.10	37.91 ± 0.12
$10^4 k_{500} / \text{s}^{-1}$	2.40	1.91
$\Delta S^+_{500} / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	-3.56	-11.5
$\Delta S^+_{500} / \text{cal K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	-0.85	-2.74

Der Korrelationsfaktor r beträgt bei den Arrhenius-Gleichungen: $|r| > 0.99998$. Der geringe Fehler von E_a und $\lg A$ unterstreichen die Richtigkeit des auf Abbildung 2.20 angegebenen Reaktionsschemas.

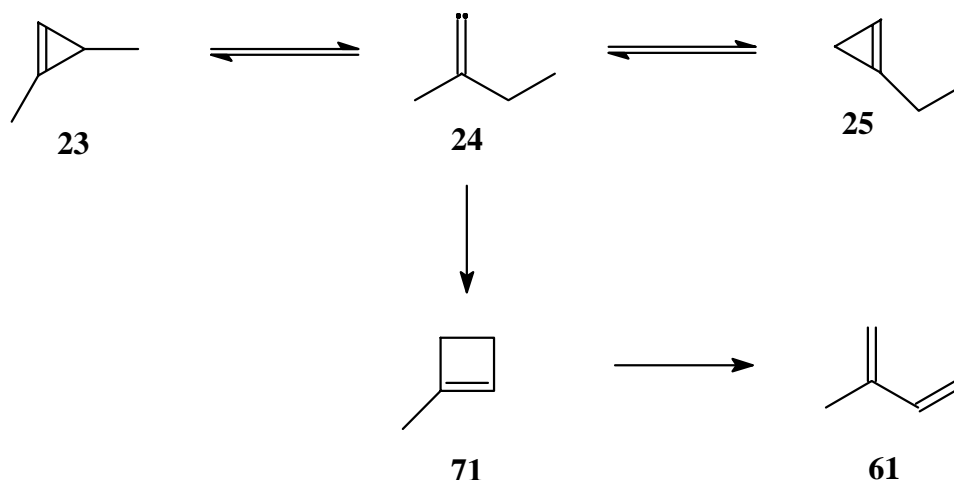
2.7 Untersuchung auf weitere Pyrolyseprodukte

Zur vollständigen Untersuchung der Pyrolysereaktionen von **25** und **23** wurde auch überprüft, ob eventuell andere Intermediate oder Pyrolyseprodukte während der Reaktion entstehen.

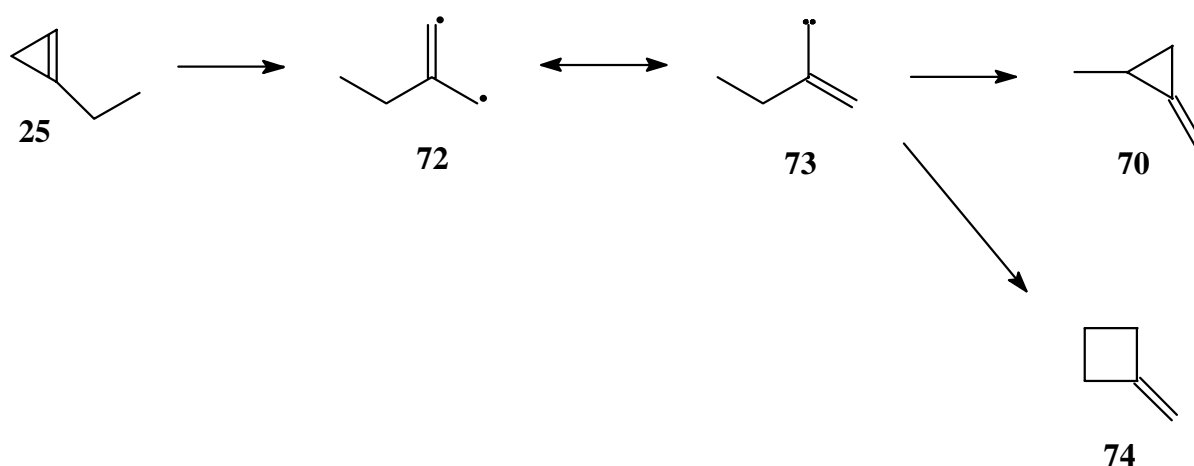
Bei der Pyrolyse von **23** kann über das Diradikal **67** und das Vinylcarben **68** Isopren (**61**), 1-Methylcyclobuten (**71**) und 1-Ethylidencyclopropan (**69**) entstehen. Das Cyclopropan **69** steht bei Pyrolysebedingungen ($T = 190\text{--}300^\circ\text{C}$) im Gleichgewicht mit 1-Methyl-2-methylencyclopropan (**70**)^[41]. 1-Methylcyclobuten (**71**) isomerisiert wiederum bei 500K zum Isopren (**61**)^[42].



Über das Vinyliden **24** kann durch 1,4-C,H-Insertion das Cyclobuten **71** entstehen. **71** kann bei 500K wiederum zum **61** umlagern.



Über das Diradikal **72** und das Vinylcarben **73** können bei der Pyrolyse von **25** 1-Methyl-2-methylenecyclopropan (**70**) und Methylenecyclobutan (**74**) gebildet werden:



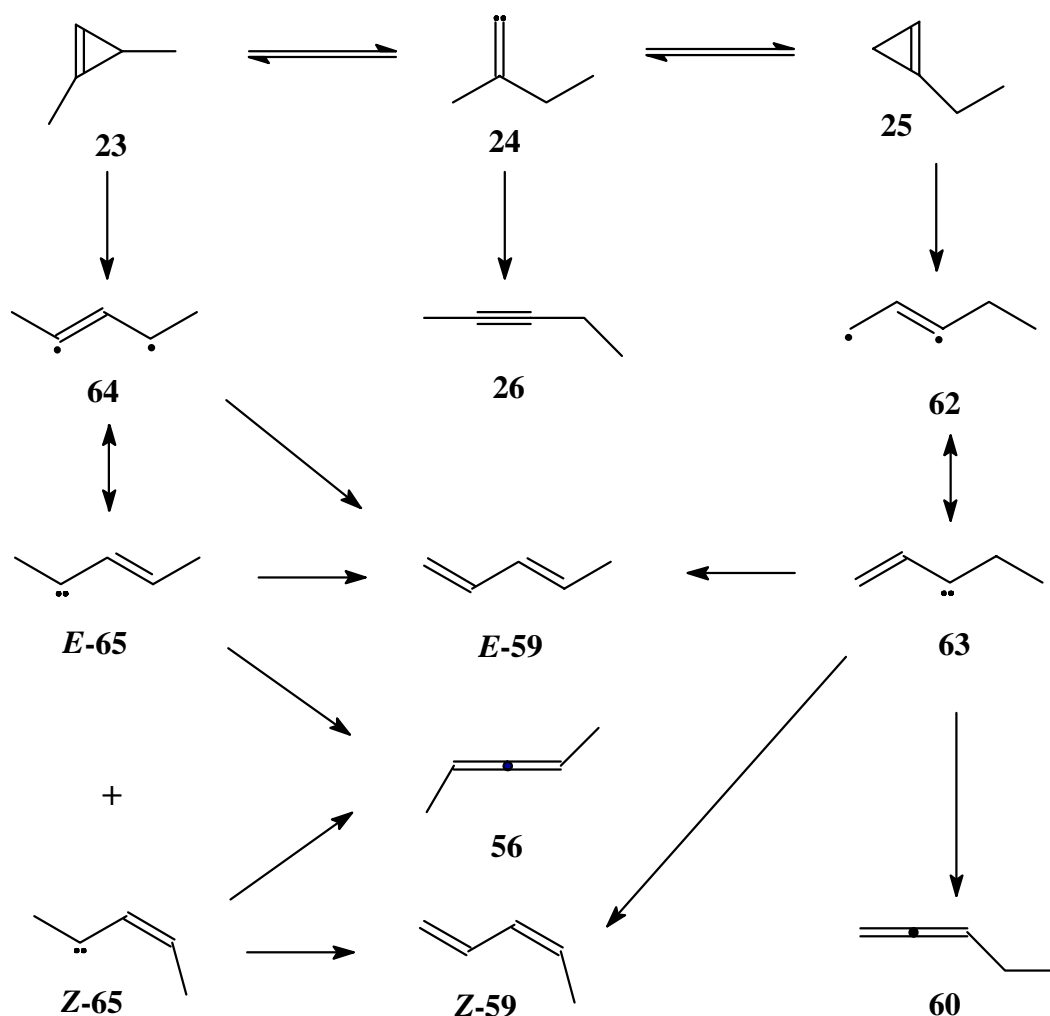
Von den Verbindungen **70**, **71**, **74** und **61** wurden die GC-Retentionszeiten von authentischen Proben ermittelt und mit denen der Pyrolysate verglichen. Dabei konnte keiner dieser Verbindungen als Pyrolyseprodukt identifiziert werden. Auch in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Pyrolysate konnte keines dieser Verbindungen nachgewiesen werden.

Bei der Pyrolyse von **23** im "gepackten" Reaktionskolben entstand Isopren (**61**) als zusätzliches Pyrolyseprodukt. Dabei wird aber **61** aufgrund von oberflächenkatalysierten Reaktionen und nicht durch die oben gezeigten Reaktionen gebildet.

2.8 Zusammenfassung und Ausblick

Die Pyrolysereaktion der Cyclopropene **25** und **23** erwies sich als eine homogene, unimolekulare Reaktion, die nach dem Zeitgesetz erster Ordnung verläuft. Alle Pyrolyseprodukte konnten eindeutig durch Vergleich der Retentionszeiten und durch ^1H -NMR-Analyse identifiziert werden. 2,3-Pentadien (**56**), *E*-1,3-Pentadien (*E*-**59**) und *Z*-1,3-Pentadien (*Z*-**59**) entstehen ausgehend vom Cyclopropen **23** aus dem Diradikal **64** und aus den *E/Z*-Vinylcarben *E/Z*-**65**. Bei der Pyrolyse von **25** entstehen die Diene *E/Z*-**59** sowie 1,2-Pentadien (**60**) aus dem Vinylcarben **63**, das wiederum aus dem Diradikal **62** gebildet wird.

Überraschenderweise entstand bei der Pyrolyse von **25** über 10% des Cyclopropens **23**. Damit konnte die Cyclopropen-Cyclopropen-Isomerisierung eindeutig nachgewiesen werden. Diese Isomerisierung verläuft reversibel ausgehend von den Cyclopropenen **25** und **23** über das 1-Ethyl-1-methylvinyliden (**24**), deren Existenz als Pyrolyse-Intermediat somit definitiv bewiesen ist. Auch das 2-Pentin (**26**) entsteht aus dem Vinyliden **24**. Bei der Pyrolyse von **23** konnten über 1 % des Cyclopropens **25** nachgewiesen werden, was die Cyclopropen-Cyclopropen-Isomerisierung und die Reversibilität der Vinylidenbildung nachhaltig bestätigt. In der folgenden Abbildung werden alle Teilprozesse der Pyrolysereaktionen zusammenfassend gezeigt:



Es wurden bei der Pyrolyse keine Radikalkettenreaktionen und kaum oberflächenkatalysierte Reaktionen beobachtet.

Aus den ermittelten kinetischen Daten konnte die Arrhenius-Gleichung für die thermische Isomerisierung von **25** und **23** bestimmt werden:

1-Ethylcyclopropen (**25**):

$$\log(k/s^{-1}) = (13.36 \pm 0.09) - (160.70 \pm 0.87) \text{ kJ mol}^{-1}/RT \ln 10 \quad (\text{x})$$

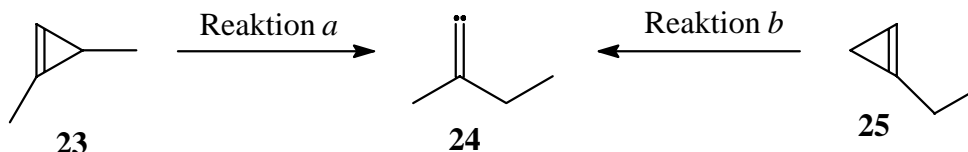
1,3-Dimethylcyclopropen (**23**):

$$\log(k/s^{-1}) = (13.36 \pm 0.08) - (163.99 \pm 0.76) \text{ kJ mol}^{-1}/RT \ln 10 \quad (\text{y})$$

Aufgrund des komplexen kinetischen Systems der Pyrolysereaktionen wurden die kinetischen Daten der Pyrolyseprodukte mit Hilfe von computergestützten Berechnungen ermittelt. Die so gefundenen Arrheniusgleichungen besitzen mit Ausnahme der Allene **56** und **60** einen sehr geringen Fehlerbetrag.

Außerdem konnte die Gleichgewichtskonstante der Cyclopropen-Cyclopropen-Isomerisierung berechnet werden. Dabei liegt das Gleichgewicht auf Seite des 1,3-Dimethylcyclopropens (**23**).

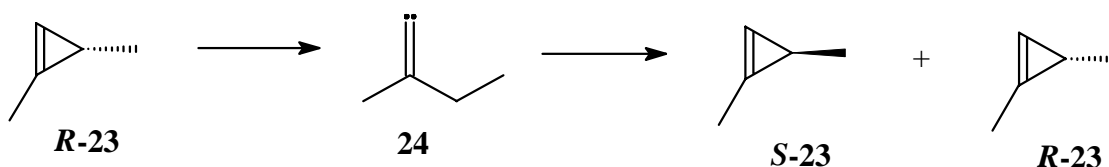
Zum ersten Mal konnten die Arrhenius-Gleichungen für die reversible Vinylidenbildung bestimmt werden. Diese Daten bilden die Grundlage für weitere Untersuchungen z.B. auf Substitutionseffekte, die die Vinylidenbildung beeinflussen.



Reaktion a: $\log(k/s^{-1}) = (13.27 \pm 0.04) - (161.64 \pm 0.40) \text{ kJ mol}^{-1}/RT \ln 10 \quad (\text{z})$

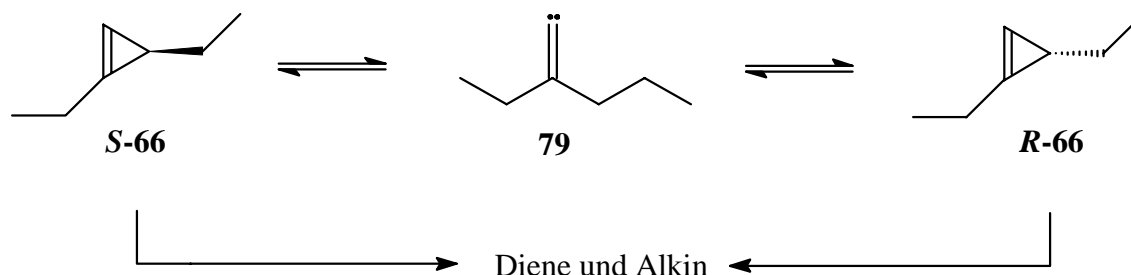
Reaktion b: $\log(k/s^{-1}) = (12.85 \pm 0.05) - (158.63 \pm 0.50) \text{ kJ mol}^{-1}/RT \ln 10 \quad (\text{aa})$

Mit der Untersuchung der Pyrolysereaktionen von **25** und **23** war es nicht möglich, die kinetischen Daten der Teilreaktionen ausgehend vom Vinyliden **24** zu den Cyclopropenen **25** und **23** sowie zum Pentin **26** zu bestimmen. Man könnte dies möglicherweise durch Pyrolyse von optisch aktiven 1,3-Dimethylcyclopropen (**R-23**) erreichen. Da das Vinyliden-Intermediat **24** planar ist, sollte bei der Rückreaktion von **24** zum **23** das Racemat entstehen. Sind die kinetischen Daten der Reaktion von **24** zu **S/R-23** bekannt, lassen sich die Werte der anderen Teilprozesse daraus bestimmen.

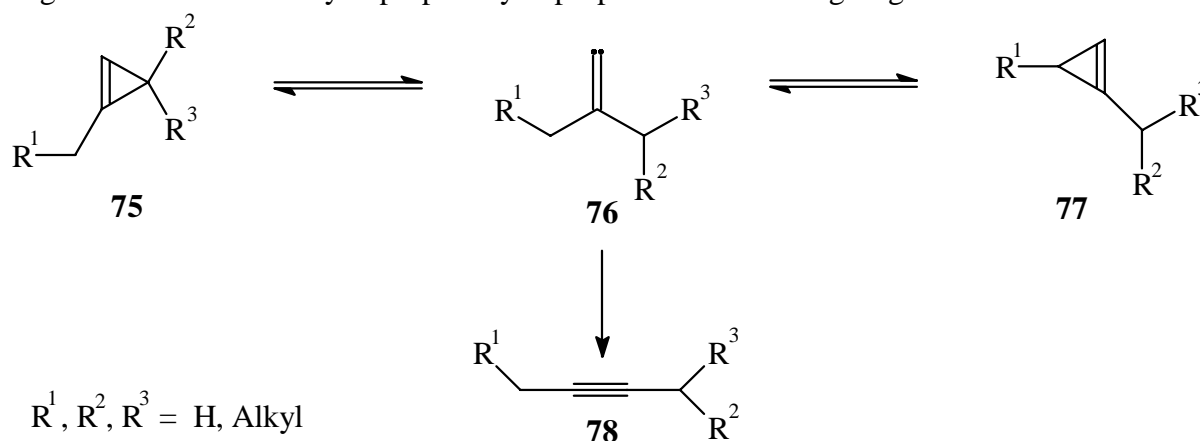


Eine analoge Racemisierung aufgrund der planaren Struktur des Vinylidens wurde schon vor über 20 Jahren von *Bergmann et al.* bei der Pyrolyse von 1,3-Diethylcyclopropen (**66**)

beobachtet^[40]. Dabei erfolgt die Racemisierung neunmal schneller als die Isomerisierungsreaktion.

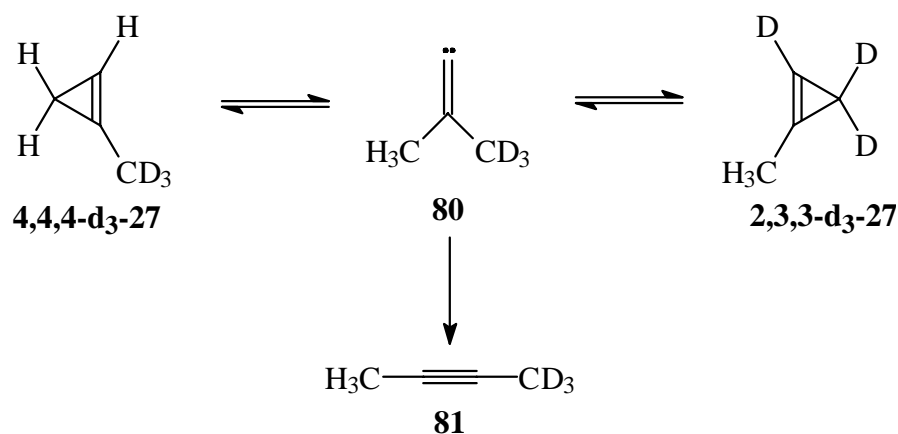


Allgemein lässt sich die Cyclopropen-Cyclopropen-Isomerisierung folgendermaßen formulieren:



Die Cyclopropen-Cyclopropen-Isomerisierung sollte bei jeder Pyrolyse von Cyclopropenen mit Ausnahme von 1,2-disubstituierten Cyclopropenen stattfinden. Ob das Cyclopropen-Isomerisierungsprodukt sich auch oberhalb der Nachweisgrenze bildet, dürfte hauptsächlich von der Stärke der Vinylidenbildung abhängen. Zumindest bietet sich an, schon bekannte Cyclopropenpyrolysen auf Cyclopropen-Isomerisierungsprodukte zu untersuchen.

Zudem könnte man durch die thermische Cyclopropen-Cyclopropen-Isomerisierung eine recht ungewöhnliche Reaktion durch Thermolyse von Cyclopropen **4,4,4-d₃-27** erzielen. Die thermische Cyclopropen-Cyclopropen-Umlagerung bewirkt einen kompletten Austausch der Protonen mit den Deuteriumatomen. Als Hauptprodukt wird dabei das Butin **81** erwartet^[13].



3. Experimenteller Teil

3.1 Arbeitsmittel und -geräte

^1H -NMR-Spektren wurden auf folgenden Geräten gemessen : Bruker AC 200 F (200.1 MHz), Bruker AM 400 (400.1 MHz) und Jeol JNM-EX-400 (399.6 MHz). Als Lösungsmittel diente Chloroform- d_1 . Die relative Verschiebung ist auf Tetramethylsilan (TMS) als internen Standard ($\delta = 0$) bezogen. Es werden folgende Abkürzungen für die Spinmultiplizität verwendet:

s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett und ps = pseudo.

^{13}C -NMR-Spektren wurden auf einem Bruker AC 200 F, sowie auf einem Bruker AM 400 mit einem Viertel seiner Senderfrequenzleistung (50.3 MHz und 100.6 MHz) gemessen. Die ^{13}C -Spektren wurden ^1H -Breitband entkoppelt. Zur Bestimmung der Spinmultiplizität wurde die DEPT-135-Aufnahmetechnik angewendet. Gegebenenfalls wurde eine ^1H -Selektiv-Entkopplung oder eine ^{13}C , ^1H -Korrelation (^{13}C , ^1H -COSY) durchgeführt, um die richtige C-H-Zuordnung zu erhalten.

IR-Spektren wurden als Film oder in Lösung an einem Nicolet DX 320 FT-IR-Spektrometer gemessen.

Abkürzungen für die relativen Intensitäten: vs = very strong, s = strong, m = medium, w = weak, vw = very weak, br = broad.

UV-Spektren wurden in Lösung mit einem Hewlett Packard 8452 Diode Array Spektrometer gemessen.

Massenspektren wurden mit einem Finnigan MAT 8430-Spektrometer der Firma Finnigan (Bremen) registriert (EI, 70 eV). GC/MS-Messungen wurden an einem Carlo-Erba HRGC 5160 (DB1-0.25 μm -Fused-Silica Kapillarsäule; 30 m x 0.32 mm ID; Trägergas: Argon) mit gekoppeltem Finnigan MAT 4515 Massenspektrometer (EI, 40 eV) durchgeführt.

Für die **analytische Gaschromatographie** stand ein DANI 86.10 HT Gaschromatograph zur Verfügung. Als Säulenmaterial wurden Fused-Silica-Kapillarsäulen mit immobilisierter, stationärer Phase (SE-54-DF-0.35 μm ; 50 m x 0.25 mm ID) der Firma Macherey-Nagel (Düren) verwendet (Trägergas: H_2).

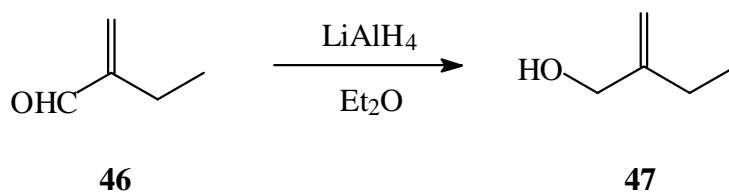
Die **präparative Gaschromatographie** erfolgte an einem Shimadzu GC-8A Gaschromatographen mit gepackten Edelstahlsäulen von 3 m oder 6 m Länge (Trägergas H_2). Es wurden die entsprechend bezeichneten Säulenfüllmaterialien (ODPN) verwendet.

Alle eingesetzten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden^[43] gereinigt und getrocknet. Natriumamid wurde vor jedem Versuch frisch nach Lit.^[44] hergestellt. Alle Umsetzungen außer Phasentransfer-Reaktionen wurden unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt.

Für die Aufnahme der Spektren danke ich Frau P. Schulz (NMR), Mr. P. Heath (University of Reading, NMR), Frau I. Knust (UV), Frau R. Sabrotzky (IR), Frau D. Döring (MS), Herrn Dr. H.-M. Schiebel (MS) und Herrn Dr. L. Witte (GC/MS).

3.2 Darstellungen der Verbindungen

Versuch 1: 2-(Hydroxymethyl)-1-buten (47)



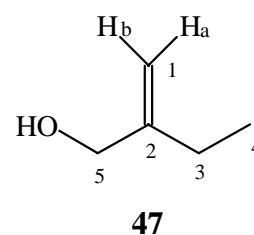
18.5 g (220 mmol) 2-Ethylacrolein (**46**) in 20 mL abs. Diethylether werden zu einer Suspension von 4.0 g (105 mmol) Lithiumalanat in 70 mL absoluten Diethylether so langsam gegeben, daß der Diethylether mäßig siedet. Anschließend wird noch 2 h unter Rückfluß erhitzt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Zu der viskosen Reaktionsmischung werden vorsichtig 100 mL Eiswasser gegeben, und anschließend mit so viel einer 10% Schwefelsäurelösung versetzt, daß sich der weiße Niederschlag gerade auflöst. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase wird dreimal mit je 100 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wird abdestilliert.

Man erhält 17.7 g (205 mmol, 93%; Lit.^[26]: 83%) **47** als farblose Flüssigkeit.

¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃):

δ = 1.07 (t, ³J_{4,3} = 7.4 Hz, 3H, 4-H), 1.78 (s, 1H, OH), 2.08 (q, ³J_{3,4} = 7.4 Hz, 2H, 3-H), 4.09 (m, 2H, 5-H), 4.87 (m, 1H, 1-H_b), 5.01 (m, 1H, 1-H_a).



¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃):

δ = 12.08 (q, C-4), 25.62 (t, C-3), 65.89 (t, C-5), 107.90 (t, C-1), 150.67 (s, C-2).

IR (Film):

$\tilde{\nu}$ = 3360 cm⁻¹ (vs, br, OH-v), 3086 (w), 2968 (vs), 2938 (vs, C-H-v), 2880 (s), 1656 (w, C=C-v), 1461 (m, C-H- δ), 1411 (m), 1377 (m, C-H- δ), 1341 (w), 1222 (w, C-O- δ), 1214 (w), 1135 (w), 1104 (vs), 1033 (vs, C-O-v), 1006 (s), 976 (m), 896 (vs, C-H- δ).

UV (Hexan):

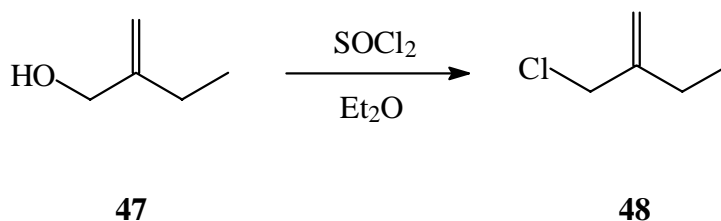
$\lambda_{\max} (\lg \epsilon) = 194 \text{ nm (3.42)}$.

MS (EI, 40 eV):

$m/z (\%) = 86 (M^+, 15), 71 (20), 67 (10), 57 (100), 53 (15), 44 (20), 43 (25)$.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, IR) überein^[45,46].

Versuch 2: 2-(Chlormethyl)-1-buten (48)



Zu einer Lösung von 16.0 g (186 mmol) **47**, 14.5 mL (179 mmol) Pyridin und 80 mL abs. Diethylether wird 11.1 g (93 mmol) frisch destilliertes Thionylchlorid in 70 mL abs. Diethylether bei -10°C getropft. Dabei läßt man das Gemisch auf Raumtemperatur erwärmen. Das ausgefallene Pyridiniumhydrochlorid wird abfiltriert und das Lösungsmittel wird abdestilliert. Anschließend gibt man zu dem leicht gelben Öl 11.1 g (93 mmol) frisch destilliertes Thionylchlorid, und erhitzt die Lösung 2 h unter Rückfluß.

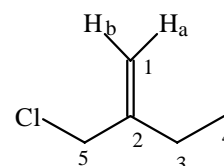
Das Rohprodukt wird mit 100 mL Eiswasser hydrolysiert und in 100 mL Diethylether aufgenommen. Die organische Phase wird abgetrennt, mit 100 mL Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel durch wiederholte Destillation über eine 1m Drehbandkolonne abgetrennt wurde, wird das Produkt im Vakuum fraktioniert destilliert.

(Sdp.: $70^\circ\text{C}/200 \text{ mbar}$, Lit.^[19]: $42^\circ\text{C}/133 \text{ mbar}$)

Ausbeute: 11.5 g (110 mmol, 59%) **48** als farblose Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3):

$\delta = 1.08 \text{ (t, } ^3J_{4,3} = 7.5 \text{ Hz, 3H, 4-H)}, 2.20 \text{ (q, } ^3J_{3,4} = 7.5 \text{ Hz, 2H, 3-H)}, 4.05 \text{ (s, 2H, 5-H)}, 4.96 \text{ (m, 1H, 1-H}_b\text{)}, 5.10 \text{ (m, 1H, 1-H}_a\text{)}.$



48

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3):

$\delta = 11.80 \text{ (q, C-4)}, 25.86 \text{ (t, C-3)}, 48.31 \text{ (t, C-5)}, 113.07 \text{ (t, C-1)}, 146.77 \text{ (s, C-2)}.$

IR (Film):

$\tilde{\nu} = 3084 \text{ cm}^{-1}$ (w, C-H-v), 2971 (vs), 2939(s, C-H-v), 2879 (m), 1729 (w), 1648 (w, C=C-v), 1459 (m, C-H- δ), 1444 (m), 1259 (s), 908 (vs, C-H- δ), 749 (vs, C-Cl-v), 671 (m).

UV (Hexan):

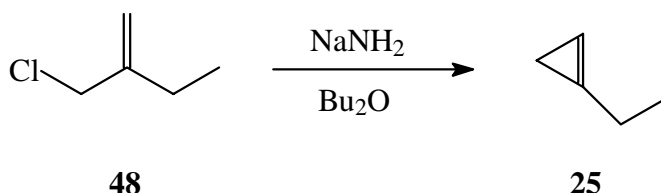
λ_{max} (lg ϵ) = 198 nm (3.58).

MS (EI, 40 eV):

m/z (%) = 106 ($M^+[\text{Cl}^{37}]$, 10), 104 ($M^+[\text{Cl}^{35}]$, 32), 89 (12), 69 (100), 53 (63).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten (^1H -NMR, MS) überein^[19,45].

Versuch 3: 1-Ethylcyclopropen (25)



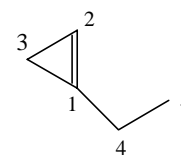
In einem 100-mL-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Intensivkühler (Temperatur: 40°C) läßt man zu einer siedenden Suspension bestehend aus 6.0 g (154 mmol) Natriumamid in 20 mL abs. Dibutylether 9.18 g (88 mmol) **48** in einen Zeitraum von 1 h tropfen. Die Suspension wird für weitere 2 h unter Rückfluß erhitzt, wobei die Suspension zuerst dunkler wird, dann eine leichte gelbe Farbe erhält. Das Cyclopropen **25** wird durch einen schwachen, über die Reaktionsmischung geleiteten Stickstoffstrom (0.1 L/min) entfernt, durch eine Waschflasche mit 1M Schwefelsäure, sowie durch ein mit CaCl_2 gefülltes Trockenrohr geleitet, und zuletzt in eine auf -80°C gekühlten Kühlfalle aufgefangen.

Das Rohprodukt, das noch Lösungsmittel und **48** enthält, wird umkondensiert und mittels präparativer Gaschromatographie (6 m ODPN, 30 °C) gereinigt.

Ausbeute: 0.74 g (10.9 mmol, 12%, Lit.^[19]: 41%) **25** als sehr flüchtige, farblose Flüssigkeit.

^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.90$ (d, $^3J_{3,2} = 1.9 \text{ Hz}$, 2H, 3-H), 1.16 (t, $^3J_{5,4} = 7.5 \text{ Hz}$, 3H, 5-H), 2.49 (qd, $^3J_{4,5} = 7.5$, $^4J_{4,2} = 1.4 \text{ Hz}$, 2H, 4-H), 6.43 (m, 1H, 2-H).



25

^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3):

$\delta = 5.28$ (t, C-3), 11.42 (q, C-5), 20.35 (t, C-4), 97.26 (d, C-2), 122.02 (s, C-1).

IR (Film):

$\tilde{\nu} = 3053 \text{ cm}^{-1}$ (w, C-H-v), 2971 (vs), 2879 (vs, C-H-v), 1778 (s, C=C-v), 1459 (s, C-H- δ), 1378 (m, C-H- δ), 1312 (m), 1027 (vs), 944 (s), 899 (m), 700 (s), 678 (s, C-H-v).

UV (Hexan):

λ_{max} (lg ϵ) = 194 nm (3.42).

Die Konzentration des Cyclopropens **25** für die Bestimmung des Extinktionskoeffizienten konnte aufgrund deren Flüchtigkeit nicht exakt bestimmt werden. Es ist daher der Mittelwert von zwei Extinktionsmessungen angegeben worden (Abweichungen vom Mittelwert: 10 %).

MS (EI, 40 eV, Headspace):

m/z (%) = 68 (M^+ , 12), 67 (100), 65 (15), 53 (60), 51 (15), 42 (15), 41 (47), 40 (32), 39 (75), 27 (58).

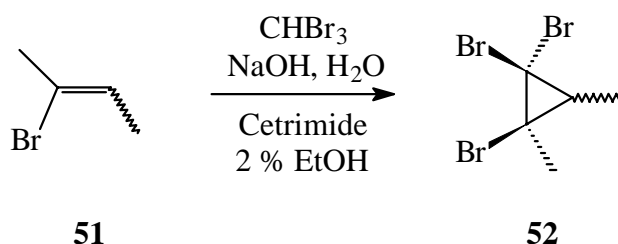
Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten ($^1\text{H-NMR}$, IR, MS) überein^{[45], [19]}.

Bei der Oligomerisierung von **25** konnten drei verschiedene Dimere durch GC/MS ermittelt werden. Die Massenspektren zeigen jedoch untereinander keine signifikanten Unterschiede, so daß nur ein Spektrum angegeben wird:

MS (EI, 40 eV, Headspace):

m/z (%) = 136 (M^+ , 28), 107 (55), 91 (23), 79 (100).

Versuch 4: 1,1,2-Tribrom-*E/Z*-2,3-dimethylcyclopropan (**52**)



Eine 60°C heiße Lösung von 16.3 g (406 mmol) Natriumhydroxid in 18 mL Wasser wird zu einer stark gerührten Lösung aus 13.2 g (98 mmol) *E/Z*-2-Brom-2-buten (**51**) (*E*-Isomer: 33%, *Z*-Isomer: 67%), 49.4 g (196 mmol) Bromoform, 0.37 g (1 mmol) Cetrimide (Hexadecyltrimethylammoniumbromid) und 12 Tropfen Ethanol bei 60°C gegeben. Die Lösung erwärmt sich am Anfang der Reaktion, so daß gegebenenfalls der Reaktionskolben gekühlt werden muß. Die Lösung wird 1 h bei 60°C und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

Zur Aufarbeitung wird das braun gefärbte Reaktionsgemisch mit 250 mL Wasser verdünnt und

dreimal mit je 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit 200 mL Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. **52** wird durch fraktionierte Destillation erhalten.

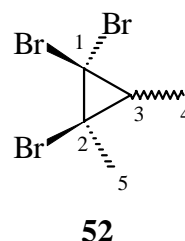
(Sdp.: 36°C/0.1 mbar, Lit.^[30]: 39-41°C/0.1 mbar)

Ausbeute: 19.6 g (64 mmol, 65 %; Lit.^[30]: 49%) **52** als farblose Flüssigkeit.

Entsprechend der *E/Z*-Isomerenzusammensetzung von 2-Brom-2-buten (**51**) entstehen 33% *E*-**52** und 67 % *Z*-**52**. Die Isomerenzusammensetzung wurde durch ¹H-NMR, sowie durch GC ermittelt.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃):

δ = 1.22 (d, ³J_{4,3} = 6.6 Hz, 3H, 4-H, *E*-Isomer), 1.32 (ps d, ³J_{4,3} = 6.6 Hz, 3H, 4-H, *Z*-Isomer), 1.40 (m, 1H, 3-H, *Z*-Isomer), 1.87 (s, 3H, 5-H, *E*-Isomer), 1.96 (q, ³J_{3,4} = 6.6 Hz, 1H, 3-H, *E*-Isomer), 2.11 (s, 3H, 5-H, *Z*-Isomer).



¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃):

δ = 11.93 (q, C-4, *E*-Isomer), 16.15 (q, C-4, *Z*-Isomer), 23.98 (q, C-5, *E*-Isomer), 31.11 (q, C-5, *Z*-Isomer), 36.36 (d, C-3, *Z*-Isomer), 38.70 (d, C-3, *E*-Isomer), 42.55, 42.63, 42.73, 47.66 (s, C-1, C-2, *E/Z*-Isomere).

IR (Film):

$\tilde{\nu}$ = 2981 cm⁻¹ (m), 2930 (s, C-H-v), 2866 (w), 1446 (s, C-H-δ), 1379 (m, C-H-δ), 1245 (w), 1121 (m), 1074 (m), 987 (s), 952 (w), 825 (m), 808 (w), 791 (w), 764 (vs, C-Br-v), 753 (s).

UV (Hexan):

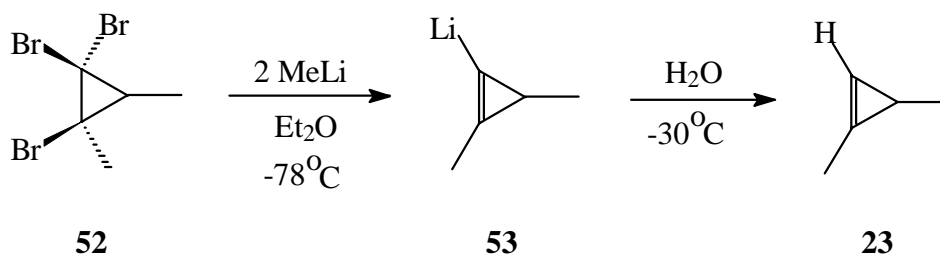
λ_{max} (lg ε) = 202 nm (3.45).

MS (EI, 40 eV):

m/z (%) = 310 (M⁺[3Br⁸¹], 0.02), 308 (M⁺[Br⁷⁹, 2Br⁸¹], 0.1), 306 (M⁺[2Br⁷⁹, Br⁸¹], 0.1), 304 (M⁺[3Br⁷⁹], 0.02), 228 (45), 227 (95), 226 (50), 147 (15), 145 (17), 66 (61), 65 (100), 51 (16).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten (¹H-NMR [*E*-**52**], ¹³C-NMR [*E*-**52**], IR, MS) überein^[30,45].

Versuch 5: 1,3-Dimethylcyclopropen (**23**)



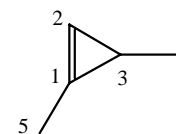
140 mL (1.14 M, 160 mmol) Methyllithium in Diethylether werden bei -78°C zu einer Lösung von 17.4 g (57 mmol) **52** in 80 mL abs. Diethylether in einem Zeitraum von 1 h getropft. Das Reaktionsgemisch läßt man langsam auf Raumtemperatur erwärmen und für weitere 0.5 h rühren.

Das Lösungsmittel wird durch Tieftemperaturdestillation ($-20^\circ\text{C}/0.1$ mbar) entfernt. Der verbliebene, gelbliche Feststoff **53** wird auf -30°C gekühlt und unter Stickstoffatmosphäre vorsichtig hydrolysiert. Das dabei entstehende Produkt wird bei $-20^\circ\text{C}/20$ mbar abdestilliert und in eine auf -80°C gekühlten Kühlfalle aufgefangen. Man erhält ein Gemisch aus 37% 1,3-Dimethylcyclopropen (**23**) und 63% Diethylether.

Durch präparative Gaschromatographie (ODPN, 6m, 30°C) erhält man 1.47 g (21.6 mmol, 38%, Lit.^[23]: 47%) **23** als eine sehr flüchtige, farblose Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3):

$\delta = 1.01$ (ps d, $^3J_{4,3} = 4.6$ Hz, 3H, 4-H), 1.42 (qd, $^3J_{3,4} = 4.6$, $^3J_{3,2} = 1.8$ Hz, 1H, 3-H), 2.09 (d, $^4J_{5,2} = 1.0$ Hz, 3H, 5-H), 6.62 (m, 1H, 2-H).



23

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3):

$\delta = 11.09$ (q, C-5), 12.51 (d, C-3), 21.59 (q, C-4), 106.52 (d, C-2), 124.84 (s, C-1).

IR (CCl_4):

$\tilde{\nu} = 3121$ cm^{-1} (vw), 3084 (vw), 2954 (vs, C-H-v), 2915 (vs, C-H-v), 2858 (s, C-H-v), 2713 (w), 2686 (w), 1772 (s, C=C-v), 1439 (s, C-H- δ), 1372 (m, C-H- δ), 1352 (s), 1087 (s), 1022 (w), 969 (s), 955 (s), 698 (vs, C-H-v).

UV (Hexan):

$\lambda_{\text{max}} = 194$ nm.

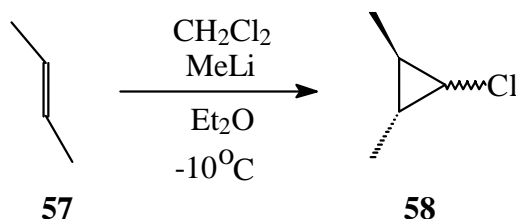
Der Extinktionskoeffizient ϵ_{max} konnte aufgrund der starken Flüchtigkeit des Cyclopropens **23** nicht bestimmt werden.

MS (EI, 40 eV, Headspace):

m/z (%) = 68 (M^+ , 21), 67 (100), 65 (14), 53 (75), 51 (18), 41 (57), 39 (85), 38 (15), 27 (72).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten ($^1\text{H-NMR}$, IR) überein^[16,45,47].

Versuch 6: 1-Chlor-*E*-2,3-dimethylcyclopropan (**58**)



73.9 g (0.87 mol) Dichlormethan werden in einen 500 mL Doppelwandkolben mit Intensivkühler, KPG-Rührer, 50 mL Tropftrichter und Stickstoffüberleitung gegeben. Kolben und Intensivkühler werden auf -15°C gekühlt und 91 g (1.3 mol) zuvor kondensiertes *E*-2-Buten (**57**) zugegeben. Unter intensivem Rühren tropft man 300 mL (1.6 M, 0.48 mol) MeLi in Diethylether in einem Zeitraum von 3 h zu. Die trübe Lösung wird für 1 h bei -10°C gerührt. Danach wird die Reaktion langsam auf 0°C erwärmt, und man gibt vorsichtig 100 mL Eiswasser hinzu. Die organische Phase wird abgetrennt und mit Natriumsulfat getrocknet.

Nachdem Reste von **57** und das Lösungsmittel durch wiederholte Destillation über eine 1m Drehbandkolonne abgetrennt wurden, wird das Produkt im Vakuum fraktioniert destilliert.

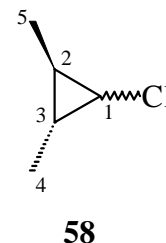
(Sdp.: $30^\circ\text{C}/200\text{ mbar}$, Lit.^[34]: $91^\circ\text{C}/1\text{ bar}$)

Ausbeute: 23.1 g (0.22 mol, 46 %, Lit.^[34]: 32%) **58** als farblose Flüssigkeit.

58 kann in Form von zwei Enantiomeren auftreten : 1-Chlor-2*R*,3*R*-dimethylcyclopropan und 1-Chlor-2*S*,3*S*-dimethylcyclopropan.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.69, 0.75$ (m, 2H, 2-H, 3-H), 1.07 (d, $^3J_{\text{Me,H}_{anti}} = 6.1\text{ Hz}$, 3H, 4-H, 5-H, *anti* zu Cl), 1.18 (d, $^3J_{\text{Me,H}_{syn}} = 6.1\text{ Hz}$, 3H, 4-H, 5-H, *syn* zu Cl), 2.78 (dd, $^3J_{1,\text{H}_{syn}} = 7.4$, $^3J_{1,\text{H}_{anti}} = 3.4\text{ Hz}$, 1H, 1-H).



$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3):

$\delta = 13.04, 16.99$ (q, C-4, C-5), $19.66, 23.63$ (d, C-2, C-3), 40.54 (d, C-1).

IR (CCl_4):

$\tilde{\nu} = 3042\text{ cm}^{-1}$ (w, C-H-v), 2960 (vs, C-H-v), 2933 (s), 2906 (s), 2874 (m), 1453 (s, C-H- δ), 1263 (vs, C-H- δ), 1255 (s), 1056 (vs), 936 (s), 846 (vs), 806 (w), 757 (m), 710 (s, C-Cl-v), 619 (m).

UV (Hexan):

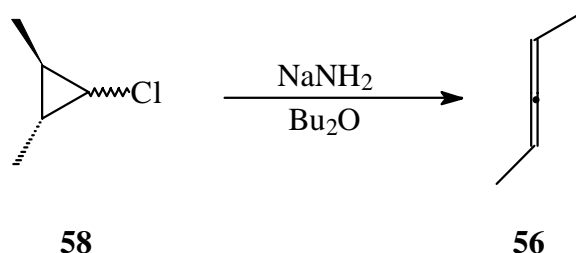
Endabsorption.

MS (EI, 40 eV):

m/z (%) = 106 ($\text{M}^+[\text{Cl}^{37}]$, 3), 104 ($\text{M}^+[\text{Cl}^{35}]$, 10), 89 (22), 69 (100), 67 (10), 53 (60), 51 (10).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten ($^1\text{H-NMR}$) überein^[34,45].

Versuch 7: 2,3-Pentadien (56)



In einem 100-mL-Dreihalskolben mit Tropftrichter und Intensivkühler (Temperatur: 40°C) läßt man zu einer siedenden Suspension bestehend aus 2.3 g (58 mmol) Natriumamid in 11 mL abs. Dibutylether 5.0 g (48 mmol) **58** in einen Zeitraum von 0.5 h tropfen.

Die Suspension wird für weitere 3 h bei 100°C erhitzt, wobei die Suspension zuerst dunkler wird, dann eine leichte gelbe Farbe erhält. Das Allen **56** wird durch einen schwachen, über die Reaktionsmischung geleiteten Stickstoffstrom (0.1 L/min) entfernt, durch eine Waschflasche mit 1M Schwefelsäure, sowie durch ein mit CaCl₂ gefülltes Trockenrohr geleitet, und zuletzt in eine auf -80°C gekühlten Kühlfalle aufgefangen.

Das Rohprodukt, das noch Lösungsmittel und **58** enthält, wird umkondensiert und mittels präparativer Gaschromatographie (6 m ODPN, 30 °C) gereinigt.

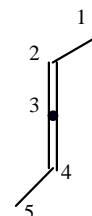
Ausbeute: 0.3 g (4.4 mmol, 9%) **56** als flüchtige, farblose Flüssigkeit.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃):

δ = 1.64 (dd, ³J_{Me,H} = 5.5, ⁵J_{Me,H} = 4.4 Hz, 6H, 1-H, 5-H), 5.01 (m, 2H, 2-H, 4-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃):

δ = 14.52 (q, C-1, C-5), 84.86 (d, C-2, C-4), 205.60 (s, C-3).



56

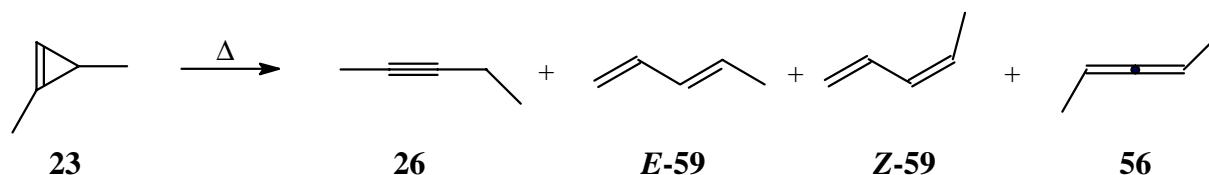
MS (EI, 40 eV, Headspace):

m/z (%) = 68 (M⁺, 100), 67 (40), 65 (12), 53 (65).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten (¹H-NMR, ¹³C-NMR, MS) überein^[45,48,49].

3.3 Pyrolysen im statischen System

Versuch 8: Pyrolyse von 1,3-Dimethylcyclopropen (**23**)



460 mg (6.75 mmol) **23** und 20 mg (4.2 Gew.%) Diethylether als interner Standard werden in ein Glasbombenrohr umkondensiert und durch mehrere Einfrier/Evakuier/Auftaucyclen entgast. Anschließend wird das Rohr abgeschmolzen und 55 min bei 255°C in einem Heizluftofen (Heraeus) pyrolysiert. Das Pyrolysat wird in Dichlormethan aufgenommen und mittels präparativer Gaschromatographie (ODPN, 6m, 30°C) in zwei Fraktionen aufgetrennt.

Fraktion 1: 2,3-Pentadien (**56**), Z-1,3-Pentadien (**Z-59**) und E-1,3-Pentadien (**E-59**):

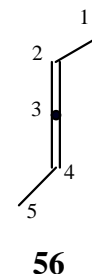
Fraktion 1 besteht aus einem Gemisch von **56** (1.2 %), **Z-59** (12.4 %), **E-59** (25.5 %) sowie Diethylether (60.8 %, ¹H-NMR-Analyse).

2,3-Pentadien (**56**):

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃):

δ = 1.64 (m, 6H, 1-H, 5-H).

Die Protonen 2-H und 4-H konnten aufgrund von Überlagerungen mit anderen Protonensignalen bei δ = 5.00 nicht eindeutig identifiziert werden.

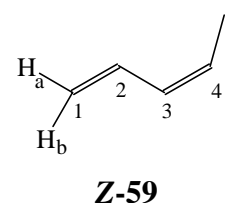


Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten^[48,50] und mit den im Versuch 7 gefundenen Werten überein.

Z-1,3-Pentadien (**Z-59**):

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃):

δ = 1.77 (m, 3H, 5-H), 5.10 (m, 1H, 1-H_a), 5.18 (d, ³J_{1b,2} = 16.7 Hz, 1H, 1-H_b), 5.53 (m, 1H, 4-H), 6.02 (m, 1H, 3-H), 6.65 (m, 1H, 2-H).



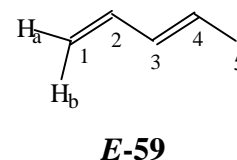
Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein^[48,50].

***E*-1,3-Pentadien (**E-59**):**¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃):

δ = 1.76 (m, 3H, 5-H), 4.94 (m, 1H, 1-H_a), 5.07 (m, 1H, 1-H_b), 5.72 (m, 1H, 4-H), 6.07 (m, 1H, 3-H), 6.30 (ddd, $^3J_{2,1b}$ = 16.9, $^3J_{2,1a}$ = 10.3, $^3J_{2,3}$ = 10.3 Hz, 1H, 2-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃):

δ = 18.00 (q, C-5), 114.40 (t, C-1), 129.96, 132.30, 137.23 (d, C-2, C-3, C-4).



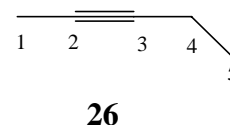
MS (EI, 40 eV, Headspace):

m/z (%) = 68 (M⁺, 75), 67 (100), 65 (15), 53 (55), 41(35), 40 (30), 39 (68).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein^[48,50-52].

Fraktion 2: 2-Pentin (26**):**¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃):

δ = 1.11 (t, $^3J_{5,4}$ = 7.5 Hz, 3H, 5-H), 1.78 (t, $^5J_{1,4}$ = 2.5 Hz, 3H, 1-H), 2.14 (qq, $^3J_{4,5}$ = 7.5, $^5J_{4,1}$ = 2.5 Hz, 2H, 4-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃):

δ = 3.34 (q, C-1), 12.28 (t, C-4), 14.17 (q, C-5), 74.64, 80.68 (s, C-2, C-3).

MS (EI, 40 eV, Headspace):

m/z (%) = 68 (M⁺, 100), 67 (38), 53 (80), 51 (15), 41 (32), 39 (39), 27 (35).

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein^[50,53].

3.4 Experimente zur Kinetik der thermischen Cyclopropen-Isomerisierung**3.4.1 Hochvakuumanlage mit statischen Reaktor zur Durchführung kinetischer Messungen**

Zur Durchführung der kinetischen Messungen dient eine speziell für die Handhabung kleinster Gasmengen konstruierte Hochvakuumanlage (siehe Abbildung 3.1, Seite 56). Diese besteht aus Pyrex-Glas-Rohren mit einem Innendurchmesser von 5 mm. Um das Totvolumen zwischen Hahn 12 und dem Reaktor möglichst gering zu halten, wird eine Kapillarverbindung mit 2 mm Innendurchmesser verwendet. Das Rohr im Pumpenteil hat

einen Innendurchmesser von ca. 25 mm, wodurch eine sehr hohe Pumpleistung im gesamten Bereich der Anlage erreicht wird. Außer Hahn 31 (Glas, gefettet) werden ausschließlich fettfreie, mit einem Teflonkern versehene Glashähne (Rotaflo HP3) der Firma Quickfit (England) verwendet. Adsorptions- und Materialentgasungsprobleme sind so auszuschließen^[54]. Durch diesen Aufbau läßt sich die Anlage in verschiedene Arbeitsbereiche aufteilen.

Die thermische Umsetzung erfolgt in einen zylinderförmigen Reaktionskolben (RK, ca. 170 mL) aus Pyrex-Glas, der sich vollständig im Salzbad befindet. Der Reaktionskolben RK ist gegen einen "gepackten" Kolben (ca. 120 mL) austauschbar, in dem sich ca. 6 mm dicke, zylindrische Pyrex-Röhrchen zur Oberflächenvergrößerung befinden. Dieses Gefäß wird für die Untersuchungen auf eventuell vorhandene heterogene Oberflächenaktivitäten während der Pyrolysen benötigt. Das Oberflächen- zu Volumenverhältnis (O/V) beträgt hierbei ca. 11.1 cm^{-1} . Mit Hilfe der drei gebogenen Vigreux-Kolonnen können voneinander unabhängige Tieftemperatur-Fraktionierungen vorgenommen werden.

Wegen der Schwerflüchtigkeit einiger Substanzen (Hexamethyldisilazan, *n*-Decan, und Dimere von **25**), wurde die gesamte Apparatur gegebenenfalls auf ca. 40°C mittels eines Heizbandes erwärmt.

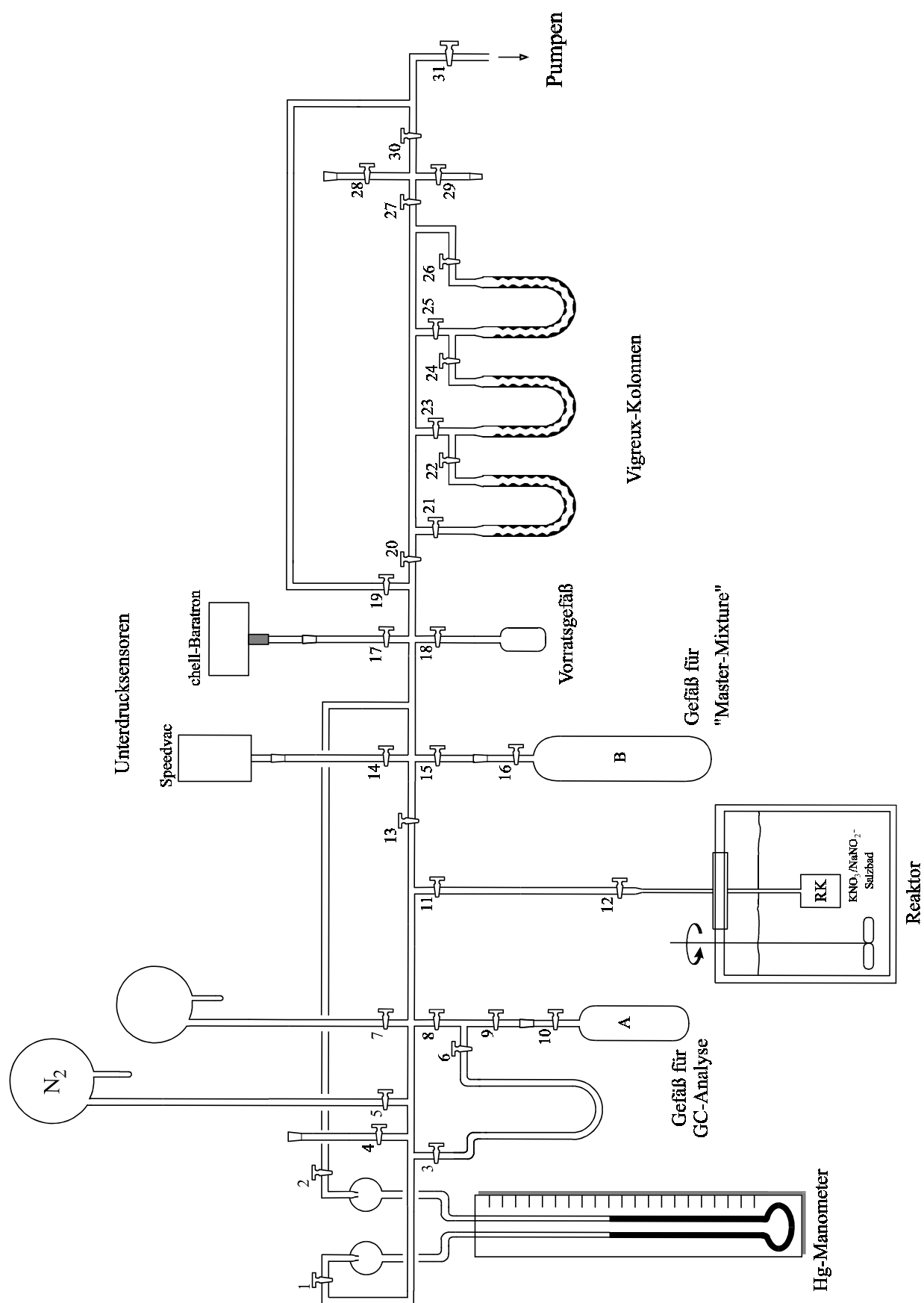
Das Nachfüllen des nachgereinigten Stickstoffs in den ca. 5 L großen Vorratsbehälter erfolgt mit Hilfe eines speziell konstruierten Hg-Ventil.

Durch eine Drehschieber-Ölpumpe (Vorvakuum) sowie eine hinschaltbare, zweistufige, wassergekühlte Quecksilberdiffusionspumpe wird ein Vakuum von bis zu 2.3×10^{-4} Torr in der gesamten Anlage erreicht. Zur Vermeidung von Quecksilberdämpfen ist dem Pumpenteil eine Kühlfalle (-196°C) nachgeschaltet.

Zur Messung von Drücken größer als 1 Torr dient ein ca. 80 cm langes Hg-Manometer mit doppelter Meßskala. Um kleinere Drücke zu messen, wird für den Bereich von 1.0×10^{-4} bis 0.1 Torr ein Edwards Speedivac-Meßgerät (Modell 8/2) in Kombination mit einem Pirani Meßkopf (Modell RG 6) verwendet. Für den Bereich von 0.1 bis 13 Torr stand ein "chell"-Baratron Pressure Transducer (MKS Instruments LTD., Burlington, USA) mit digitaler Anzeige zur Verfügung.

Der Pyrolyseofen besteht aus einem isolierten Edelstahlgefäß, gefüllt mit einem eutektischen Gemisch aus 53% KNO_3 und 47% NaNO_2 (Arbeitsbereich: 150 - 550°C). Zur Vermeidung von Temperaturgradienten wird die Schmelze stets gerührt. Für die Thermostatisierung wird ein AEI Widerstandsthermometer-Kontroller verwendet. Die Temperaturmessung selber erfolgt mit einem Pt/Pt-13%Rh-Thermoelement (0°C als Referenztemperatur). Die Temperaturanzeige erfolgt digital mit einem Hewlett-Packard Multimeter 3468A. Umrechnung der Meßwerte in °C wird mittels der "Thermocouple Reference Tables" nach ITPS-68 durchgeführt. Die Temperaturschwankungen waren auch langfristig kleiner als 0.1°C.

Abbildung 3.1: Vakuum- und Pyrolyseapparatur



3.4.2 Herstellung der Vorratsmischung für die Pyrolyse

Die Vorratsmischung ("Master Mixture") enthält neben der zu pyrolysierenden Substanz auch einen sogenannten "internen Standard", mit dem Massenverluste durch eventuell auftretende Adsorption oder Polymerisation während der Pyrolyse festgestellt werden können. Dabei sollte der interne Standard eine geringere Retentionszeit (GC) als die Pyrolysemischung aufweisen, um deren Analyse nicht zu beeinträchtigen. Als internen Standard wird *n*-Pentan verwendet. Basierend auf den Erkenntnissen früherer Untersuchungen^[29] werden, um Oligomerisierungen zu vermeiden, die Vorratsmischungen (Gefäß B) mit nachgereinigtem Stickstoff hoch verdünnt (bis ca. 500 Torr). Somit beträgt der tatsächliche Anteil (Partialdruck) des Cyclopropens und des internen Standards bei $2.0 \pm 0.2 \%$. Zur Vermeidung von Sauerstoff in der Vorratsmischung werden alle verwendeten Proben vorher durch mehrere Einfrier/Evakuier/Auftaucyclen entgast.

Um Aufschluß über das eventuelle Auftreten von Radikalkettenreaktionen zu bekommen, wurde in 3 Versuchen eine Vorratsmischung mit 2.5-fachen Überschuß (gegenüber **23**) bzw. 10-fachen Überschuß (gegenüber **25**) von Isobuten als Radikalfänger hergestellt.

3.4.3 Durchführung der Pyrolysen

Zur Vermeidung von oberflächenkatalytischen Effekte wird der Reaktionskolben nach jeder 20. Thermolyse mit Hexamethyldisilazan (HMDS) behandelt (10 Torr, 2 h).

Alle Messungen sind nach folgendem Arbeitsablauf durchgeführt worden:

Zum Anlegen des Vakuums werden die Hähne 1, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 17, 19 und 31 geöffnet. Nachdem das Arbeitsvakuum (weniger als 3.5×10^{-4} Torr) erreicht ist, schließt man die Hähne 8, 12, 14, 19, um dann durch Öffnen von Hahn 16 eine definierte Gasmenge aus der Vorratsmischung (B) in das Rohrsystem einzulassen. Die einströmende Gasmenge kann durch Anstieg des Druckes am Hg-Manometer beobachten werden. Es läßt sich somit ein definierter Druck im Reaktionskolben erzeugen, der für beide Cyclopropene 51 ± 4 Torr beträgt. Die Pyrolysen werden durch Öffnen von Hahn 12 (ca. 5 s) und gleichzeitiger Auslösung einer Stoppuhr gestartet.

Bei jedem Durchgang wird stets eine Analyse der Mischung vor der Pyrolyse ("Blank"-Probe) durchgeführt, um Massenverluste feststellen zu können. Dazu wird ein Teil des restlichen, noch im Rohrsystem befindlichen Gases ins Gefäß A überführt, in dem Hahn 8 geöffnet und anschließend Hahn 10 geschlossen wird. Durch Öffnen von Hahn 14 und 19 wird dann das verbliebene Gas abgepumpt. Nach Erreichen des Arbeitsvakuums wird Hahn 14 und 19 geschlossen, und dann durch Öffnen von Hahn 5 ca. 200 Torr N₂ in das Rohrsystem eingelassen. Durch kurzzeitiges Öffnen von Hahn 10 gelangt der Stickstoff in das Gefäß A. Die Zugabe von Stickstoff in das Gefäß A ("Blank"-Probe) ist notwendig, um eine hinreichende Gasmenge in den Gaschromatographen geben zu können. Der restliche Stickstoff wird durch Öffnen von Hahn 14 und 19 abgepumpt. Nach Schließen von Hahn 9 kann das Gefäß A dann von der Vakuumanlage

abgenommen werden, und die Probe kann gaschromatisch analysiert werden. Bei sehr kurzen Reaktionszeiten ($t < 10$ min) wurde auf eine Analyse der "Blank"-Probe verzichtet, um nach Ablauf der Pyrolysezeit ein ausreichend gutes Vakuum zu erhalten.

Zur Aufnahme der pyrolysierten Probe wird ein neues Probengefäß (Gefäß A) durch Öffnen von Hahn 9, 10 und 19 evakuiert. Kurz vor Beendigung der Pyrolysereaktion wird Hahn 13 geschlossen, so daß man exakt nach der gewünschten Pyrolysezeit Hahn 12 für ca. 5 s öffnet. Hahn 10 wird anschließend geschlossen, und das restliche Gas wird durch Öffnen von Hahn 13 abgepumpt. Das Nachfüllen von Stickstoff in Gefäß A geschieht dann wie oben beschrieben. Zuletzt wird der Reaktionskolben (RK) durch Öffnen von Hahn 12 evakuiert und nach Erreichen des Arbeitsvakuum kann mit dem nächsten Durchgang begonnen werden.

Insgesamt wurden 110 Pyrolysen durchgeführt.

3.4.4 Quantitative Analyse der Proben

Für die quantitative Analyse der Reaktionsgemische dient ein analytischer FID-Gaschromatograph (Perkin Elmer 8310), der mit einem für die Aufnahme der Proben (Gefäß A) speziellen Gaseinlaßventil ausgerüstet ist. Das Gaseinlaßventil wird vor Aufnahme der Substanzprobe mit Hilfe einer Drehschieberpumpe evakuiert. Die Integration und Aufzeichnung der Signale erfolgt mit einem Hewlett Packard Integrator 3380A.

Zur Trennung der Pyrolysegemische wurde eine Säule vom Typ β,β' -Oxydipropionitril, 15% auf Chromosorb W, 6m x 3mm (ODPN) verwendet. Die jeweils konstanten Gasdrücke waren : 1.75 bar (nachgereinigter Stickstoff), 1.5 bar (Wasserstoff) und 1.35 bar (wasserfreie Luft). Die Ofentemperatur betrug 40°C.

Auf Seite 12 sind repräsentativ zwei GC-Spektren abgebildet (Abbildung 2.1 und Abbildung 2.2).

3.4.5 Qualitative Analyse des Produktgemisches

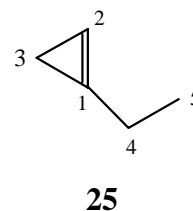
Die Pyrolyseprodukte von **23** wurden anhand der im Versuch 8 ermittelten spektroskopischen Daten identifiziert. Für die Identifizierung des Pyrolysegemisches von **25** wurden 3 Pyrolysen mit dem Dampfdruck des unverdünnten Cyclopropens **25** (insgesamt 32 Torr, entspricht ca. 13 mg) bei 238.6°C durchgeführt. Die Produkte wurden an einem Kühlfinger bei -196°C ausgefroren und in CDCl_3 aufgenommen. Die Zusammensetzung des Pyrolysats im ^1H -NMR-Spektrum stimmt mit den bei der kinetischen Gasphasenpyrolyse gefundenen Werten (Tabelle 2.6, Seite 16) überein.

Nachfolgend sind die ^1H -NMR-Spektren, sofern sie sich bestimmen ließen, angegeben :

1-Ethylcyclopropen (**25**):

^1H -NMR (399.6 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.90$ (d, $^3J_{3,2} = 2.0$ Hz, 2H, 3-H), 1.16 (t, $^3J_{5,4} = 7.5$ Hz, 3H, 5-H), 2.49 (qd, $^3J_{4,5} = 7.5$, $^4J_{4,2} = 1.4$ Hz, 2H, 4-H), 6.43 (m, 1H, 2-H).

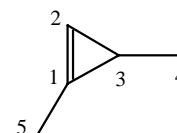


Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten^[19,50] und mit den im Versuch 3 gefundenen Werten überein.

1,3-Dimethylcyclopropen (**23**):

^1H -NMR (399.6 MHz, CDCl_3):

$\delta = 1.01$ (dd, $^3J_{4,3} = 4.6$, $^4J_{4,2} = 0.6$ Hz, 3H, 4-H), 1.42 (qd, $^3J_{3,4} = 4.6$, $^4J_{3,2} = 1.8$ Hz, 1H, 3-H), 2.09 (d, $^4J_{5,2} = 0.9$ Hz, 3H, 5-H), 6.62 (s, 1H, 2-H).

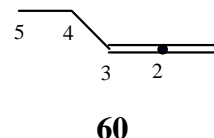


Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten^[47,50] und mit den im Versuch 5 gefundenen Werten überein.

1,2-Pentadien (**60**):

^1H -NMR (399.6 MHz, CDCl_3 , sehr dünne Probe):

$\delta = 1.94$ (m, 2H, 4-H), 4.68 (m, 2H, 1-H), 4.99 (m, 1H, 3-H).



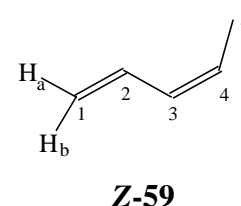
Das Proton 5-H konnte aufgrund von Überlagerungen anderer Protonensignale nicht gefunden werden.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein^[48,50].

Z-1,3-Pentadien (**Z-59**):

^1H -NMR (399.6 MHz, CDCl_3):

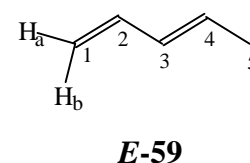
$\delta = 1.77$ (m, 3H, 5-H), 5.10 (m, 1H, 1-H_a), 5.18 (dd, $^3J_{1b,2} = 17.0$, $^4J_{1b,3} = 1.5$ Hz, 1H, 1-H_b), 5.54 (m, 1H, 4-H), 6.03 (m, 1H, 3-H), 6.67 (dddd, $^3J_{2,1b} = 17.0$, $^3J_{2,1a} = 10.3$, $^3J_{2,3} = 10.3$, $^4J_{2,4} = 1.0$ Hz, 1H, 2-H).



E-1,3-Pentadien (**E-59**):

^1H -NMR (399.6 MHz, CDCl_3):

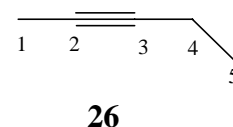
$\delta = 1.76$ (m, 3H, 5-H), 4.94 (d, $^3J_{1a,2} = 10.3$ Hz, 1H, 1-H_a), 5.07 (d, $^3J_{1b,2} = 17.0$ Hz, 1H, 1-H_b), 5.72 (dq, $^3J_{4,3} = 13.5$, $^3J_{4,5} = 6.7$ Hz, 1H, 4-H), 6.06 (m, 1H, 3-H), 6.30 (ddd, $^3J_{2,1b} = 17.0$, $^3J_{2,1a} = 10.3$, $^3J_{2,3} = 10.3$ Hz, 1H, 2-H).



2-Pentin (**26**):

$^1\text{H-NMR}$ (399.6 MHz, CDCl_3):

$\delta = 1.11$ (t, $^3J_{5,4} = 7.5$ Hz, 3H, 5-H), 1.78 (m, 3H, 1-H), 2.14 (qq, $^3J_{4,5} = 7.5$, $^5J_{4,1} = 2.6$ Hz, 2H, 4-H).



Die spektroskopischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein^[48,50,51b,53a].

Die $^1\text{H-NMR}$ -Probe enthielt außerdem ca. 5% *n*-Decan ($\delta = 0.87, 1.26$).

Die Identifizierung der Pyrolyseprodukte insbesondere von **25**, **23**, **56**, **60** und **61** erfolgte außerdem durch Vergleich der Retentionszeiten von authentischen Proben auf zwei unterschiedlichen Säulen (β,β' -Oxydipropionitril, 15% auf Chromosorb W, 6m x 3mm und β,β' -Oxydipropionitril-Porasil C, 5m x 3mm).

Neben der Analyse des Pyrolysats wurden außerdem die Retentionszeiten von authentischen Proben von potentiellen Pyrolyseprodukten ermittelt, um diese durch Vergleich der Retentionszeiten als Pyrolyseprodukte identifizieren bzw. ausschließen zu können (siehe auch Abschnitt 2.7, Seite 40). Zur besseren Übersicht sind diese Proben mit einem “*” markiert.

Tabelle 3.1: Retentionszeiten der untersuchten Substanzen

Substanz	Retentionszeit in min
Isobuten (Radikalfänger)	4.35
<i>n</i> -Pentan (interner Standard)	4.48
1,3-Dimethylcyclopropen (23)	6.00
1-Methyl-2-methylencyclopropan (70)*	6.62
1-Methylcyclobuten (71)*	6.91
1-Ethylcyclopropen (25)	7.90
Methylencyclobutan (74)*	8.40
Isopren (61)*	8.95
1,2-Pentadien (60)	9.41
2,3-Pentadien (56)	9.43
Diethylether (Verunreinigung)	10.40
<i>E</i> -1,3-Pentadien (<i>E</i> - 59)	10.50
<i>Z</i> -1,3-Pentadien (<i>Z</i> - 59)	11.70
2-Pentin (26)	18.85
Dimer von 25	~ 45
<i>n</i> -Decan (Lösungsmittel von 25)	~ 64

4. Literaturverzeichnis

- [1] H. A. Skinner, G. Pilcher, *Quart. Rev.* **1963**, *17*, 264-288.
- [2] K. B. Wiberg, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 312-322; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 809-826.
- [3] G. L. Closs, *Cyclopropenes in Adv. Alicycl. Chem., Vol. 1* (Hrsg.: H. Hart, G. J. Karabatsos) **1966**, S. 53-127.
- [4] M. L. Deem, *Synthesis* **1982**, 701-716.
- [5] M. S. Baird, C. M. Dale, W. Lytollis, M. J. Simpson, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 1521-1522.
- [6] L. N. Li, H. Li, R. W. Lang, T. Itoh, D. Sica, C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6726-6732.
- [7] [7a] H. Hopf, A. Plagens, R. Walsh, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1467-1468.
[7b] H. Hopf, A. Plagens, R. Walsh, *Liebigs Ann.*, zur Publikation eingereicht.
- [8] I. R. Lithotvorik, D. W. Brown, M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6175-6178.
- [9] K. B. Wiberg, W. I. Bartley, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 6375-6380.
- [10] R. Srinivasan, *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1971**, 1041-1042.
- [11] M. Yoshimine, J. Pacansky, N. Honjou, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4198-4209.
- [12] R. Walsh, C. Wolf, S. Untiedt, A. de Meijere, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 421-422.
- [13] H. Hopf, G. Wachholz, R. Walsh, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3579-3587.
- [14] M. S. Baird, *Functionalised Cyclopropenes as Synthetic Intermediates in Top. Curr. Chem., Vol. 144* (Hrsg.: A. de Meijere), Springer-Verlag, Berlin, **1988**, 137-154.
- [15] W. R. Bamford, T. R. Stevens, *J. Chem. Soc.* **1952**, 4735-4740.
- [16] G. L. Closs, L. E. Closs, W. A. Böll, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3796-3800.
- [17] R. Köster, S. Arora, P. Binger, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 1219-1235.
- [18] G. L. Closs, L. E. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 99-104.
- [19] S. Arora, P. Binger, R. Köster, *Synthesis* **1973**, 146-148.
- [20] P. Binger, *Synthesis* **1974**, 190-192.
- [21] M. S. Baird, W. Nethercott, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 605-608.
- [22] M. S. Baird, H. H. Hussain, W. Nethercott, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1986**, 1845-1853.
- [23] M. S. Baird, H. L. Fitton, W. Clegg, A. McCamley, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1993**, 321-326.
- [24] R. Boese, D. Bläser, W. E. Billups, M. M. Haley, W. Luo, B. E. Arney, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 8125-8126.
- [25] M. M. Haley, B. Biggs, W. A. Looney, R. D. Gilbertson, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3457-3460.
- [26] M. B. Green, W. J. Hickinbotton, *J. Chem. Soc.* **1957**, 3262-3270.

-
- [27] M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 1886-1888.
- [28] H. Dürr, *Chem. Ber.* **1970**, 103, 369-379.
- [29] P. Dowd, A. Gold, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2, 85-86.
- [30] M. S. Baird, W. Nethercott, P. D. Slowey, *J. Chem. Res. (M)* **1985**, 3815-3829.
- [31] E. V. Dehmlow, J. Wilkenloh, *J. Chem. Res. (S)* **1984**, 396-397.
- [32] W. von E. Doering, P. M. LaFlamme, *Tetrahedron* **1958**, 2, 75-79.
- [33] J. M. Walbrick, J. W. Wilson, W. M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 2895-2901.
- [34] G. L. Closs, L. E. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 5723-5728.
- [35] F. A. Lindemann, *Trans. Faraday Soc.* **1922**, 17, 598.
- [36] [36a] C. N. Hinshelwood, *Proc. Roy. Soc.* **1926**, 113A, 230-233.
[36b] O. K. Rice, H. C. Ramsperger, *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, 49, 1617-1629.
[36c] L. S. Kassel, *J. Phys. Chem.* **1928**, 32, 225-242.
- [37] K. Schwetlick, *Chemische Kinetik*, Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1982**.
- [38] H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **1935**, 3, 107-115.
- [39] [39a] C. W. Gear, *Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, **1971**.
[39b] C. W. Gear in *Information Processing, Vol. 1* (Hrsg.: A. Morell), North Holland, Amsterdam, **1969**, S. 187ff.
[39c] A. Jones, *Recent Advances in the Analysis of Kinetic Data*, in *A Specialist Periodical Report, Reaction Kinetics, Vol. 1* (Hrsg.: P. G. Ashmore), The Chemical Society, London, **1974**.
[39d] R. D. Grigorieff, *Numerik gewöhnlicher Differentialgleichungen Band 2*, Teubner, Stuttgart, **1977**, S. 90 ff., S. 236 ff.
[39e] Weitere Beispiele zur Anwendung des Gear-Algorithmus bei der Ermittlung von Gasphasen-Kinetiken finden sich in: H. Hopf, G. Wachholz, R. Walsh, A. de Meijere, S. Teichmann, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 377-382, H. Hopf, G. Wachholz, R. Walsh, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 711-721, G. McGaffin, Dissertation, Universität Hamburg, **1993**.
- [40] E. J. York, W. Dittmar, J. R. Stevenson, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 5680-5687.
- [41] J. P. Chesick, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 2720-2722.
- [42] H. M. Frey, *Trans. Faraday Soc.* **1962**, 58, 957-960.
- [43] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd Ed., Pergamon Press, Oxford, **1988**.
- [44] L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam **1971**, S.19.

- [45] Da Kopplungskonstanten von ^1H -NMR-Spektren sowie z.T. MS-, IR- und ^{13}C -NMR-Spektren in der Literatur nicht vollständig angegeben sind, wurden entsprechende spektroskopische Daten trotz bekannter Literaturdaten in dieser Arbeit vollständig wiedergegeben.
- [46] [46a] C. S. Chin, B. Lee, S. Kim, J. Chun, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 443-448.
[46b] J. G. Dubondin, B. Jousseau, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 168, 1-11.
- [47] S. Boué, R. Srinivasan, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 1824-1828.
- [48] D. F. Koster, A. Danti, *J. Phys. Chem.* **1965**, 69, 486-491.
- [49] [49a] W. Runge, J. Firl, *Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem.* **1975**, 79, 913-922.
[49b] J. M. Curtis, A. G. Brenton, J. H. Beynon, R. K. Boyd, *Org. Mass Spectrom.* **1987**, 22, 779-789.
- [50] Zur Identifizierung der Pyrolyseprodukte wurden die spektroskopischen Daten trotz z.T. bekannter Literaturdaten vollständig angegeben.
- [51] [51a] K. Banert, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1891-1896.
[51b] C. M. Adams, G. Cerioni, A. Hafner, H. Kalchhauser, W. v. Phillipsborn, R. Prewo, A. Schenk, *Helv. Chim. Acta* **1988**, 71, 1116-1142.
- [52] R. S. Mason, K. R. Jennings, S. Verma, R. G. Cooks, *Org. Mass Spectrom.* **1985**, 20, 727-732.
- [53] [53a] E. V. Dehmlow, M. Lissel, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1-13.
[53b] C. A. Tsipis, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 188, 53-62.
[53c] W. Wagner-Redeker, K. Levsen, *Org. Mass Spectrom.* **1981**, 16, 538-541.
- [54] L. Batt, *Experimental Methods for the Study of Slow Reactions*, in *Comprehensive Chemical Kinetics*, Vol. 1 (Hrsg.: C. H. Bamford, C. F. H. Tipper), Elsevier, Amsterdam, **1969**, S. 1-111.